



Casa abierta al tiempo

Universidad Autónoma Metropolitana

Azcapotzalco

Diseño Óptimo de un Sistema de Tratamiento para la Remoción de Cromo Hexavalente Usando Reactores Electroquímicos Continuos.

Maestría en Ingeniería de Procesos

*Ing. Adrián López Yáñez
19/05/2015*

*Director de tesis:
Dr. Jorge Ramírez Muñoz
Departamento de Energía UAM-Azc*

*Co-director de tesis:
Dr. Juan Manuel Zamora Mata
Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica UAM-Izt*



Tesis de maestría en ingeniería de Procesos

**Diseño Óptimo de un Sistema de Tratamiento
para la Remoción de Cromo Hexavalente Usando Reactores
Electroquímicos Continuos.**

Ing. Adrián López Yañez

Mayo del 2015

Resumen

En este trabajo se investiga el problema de síntesis y optimización de sistemas de tratamiento selectivo de corrientes efluentes. La motivación surge del hecho de que comúnmente en las industrias se da un tratamiento centralizado a sus residuos acuosos derivados de un proceso productivo, sin ofrecer alternativas que reduzcan el volumen de agua a tratar. Es decir, el diseño estructural y sus propiedades de flujo y remoción de contaminantes no se estudian de manera sistemática con el fin de producir un diseño eficiente que minimice la contaminación de los sumideros y reduzca simultáneamente los costos de tratamiento. Con este fin se desarrolló un modelo de programación matemática para la síntesis y optimización de sistemas de tratamiento selectivo de efluentes para la reducción electroquímica de cromo hexavalente (Cr(VI)) a cromo trivalente (Cr(III)).

El modelo de programación no lineal (PNL) se desarrolló a partir de la superestructura básica propuesta por Hernández-Suárez (2004), la cual toma en cuenta tres unidades de tratamiento. Se utilizó un modelo cinético de orden variable obtenido por Rodríguez y col. (2009) para la tecnología electroquímica de reducción de Cr(VI) . La función objetivo considera las variables de flujo, consumo eléctrico y volumen del reactor, lo cual permite diseñar la estructura particular de tratamiento y el cálculo de sus propiedades al menor costo total anualizado. Por otra parte, el modelo de PNL desarrollado involucra términos no convexos, por lo tanto el problema puede contener mínimos locales los cuales dificultan la obtención de un óptimo global. La posibilidad de manejar múltiples corrientes residuales y unidades de tratamiento en el sistema, introduce complejidades adicionales y un gran número de posibles configuraciones topológicas. Éstas son algunas de las dificultades que fueron abordadas en este trabajo de investigación con el enfoque de programación matemática.

Abstract

The problem of synthesis and optimization of selective wastewater treatment systems was investigated in this work. The motivation arises from the fact that a centralized treatment of wastewaters derived from productive activities is a common practice in industry, with no alternatives to reduce the total treated volume. That is to say, the structural design, the flow properties and the contaminants removal are not studied systematically in order to generate an efficient design that minimizes the contamination of sinks reducing also the wastewater treatment costs. With this purpose, a mathematical programming model was developed for the synthesis and optimization of wastewater treatment networks in which hexavalent chromium (Cr(VI)) is electrochemically reduced to trivalent chromium (Cr(III)).

The nonlinear programming model (NLP) is developed from the basic network superstructure proposed by Hernández-Suárez (2004), by taking into account three treatment units. The kinetic model with variable order developed by Rodríguez et al. (2009) for the electrochemical technology for the reduction of Cr(VI) is utilized. The objective function takes into account flow rate variables, the consumption of electrical power and the volume of the reactor, allowing the synthesis of a particular network design with a minimum total annual cost. On the other hand, the developed NLP model involves nonconvex terms, therefore the problem can exhibit local minima which cause difficulties to obtain a global optimum. The management of multiple wastewater streams and treatment units in the system, introduce additional complexities and a large number of possible topological configurations. These are some difficulties which were addressed in this study with the mathematical programming approach.

Agradecimientos

Agradezco a mis queridos padres y a mis hermanos quienes siempre me han brindado todo su apoyo y cariño.

Deseo expresar mi gratitud y aprecio a mis asesores y amigos, el Dr. Juan M. Zamora Mata y el Dr. Jorge Ramírez Muñoz, por la dirección, el estímulo y la crítica durante este trabajo.

Mi agradecimiento y aprecio también, al Dr. Manuel Eduardo Palomar Pardavé por el apoyo para realizar esta tesis.

Agradezco a mis compañeros del posgrado y a todo el personal de la Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco.

Deseo también expresar mi reconocimiento por la ayuda y el apoyo que he recibido en la Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) quien financio mis estudios de maestría.

Contenido

Resumen	i
Abstract	ii
Agradecimientos	iii
Índice de Figuras	vi
Índice de Tablas	viii
1. Introducción	3
2. Antecedentes	7
3. Justificación	15
4. Objetivos.....	18
4.1 Objetivo general:.....	18
4.2 Objetivos específicos:	18
5. Definición del problema y alcance del proyecto.....	19
6. Estado del arte.....	22
6.1 El agua en la industria.....	22
6.2 Residuos tóxicos y peligrosos	23
6.3 Metales tóxicos.....	23
6.3.1 Cromo hexavalente	23
6.4 Aguas residuales industriales	24
6.4.1 Industria del curtido de pieles.....	24
6.4.2 Industrias de acabados de superficies.....	26
6.5 Norma ambiental para descarga de efluentes	27
6.6 Tratamiento de aguas residuales	28
6.6.1 Procesos físicos.....	28
6.6.2 Procesos químicos	28
6.6.3 Procesos biológicos	29
6.6.4 Tratamiento electroquímico para la remoción de Cr(VI).....	29
7. Metodología	36
7.1 Análisis paramétrico.....	36
7.1.1 Resultados	37
7.2 Función objetivo	39
7.2.1 Volumen del reactor	39
7.2.2 Densidad de corriente eléctrica	41

7.2.3	Flujos de agua en la unidad de tratamiento	43
7.2.4	Costos de capital.....	44
7.2.5	Costos de operación	44
7.2.6	Análisis paramétrico de la función objetivo	45
7.2.7	Costos del volumen de reacción	45
7.2.8	Costos de consumo eléctrico.....	46
7.2.9	Costos de tratamiento del flujo	47
7.3	Superestructura básica.....	48
7.4	Diseño de red de tratamiento de efluentes.....	49
7.5	Enunciado del caso de estudio.....	50
7.6	Modelo de programación matemática	52
8.	Análisis y discusión de resultados	59
8.1	Resultados.....	59
8.1.1	Caso I	59
8.1.2	Caso II	60
8.1.3	Caso III	61
8.1.4	Diseño de red	62
8.2	Óptimos locales	65
8.2.1	Diseños de red para los óptimos locales	69
9.	Conclusiones.....	74
10.	Referencias.....	76
	Apéndice 1.....	79
	Apéndice 2.....	86
	Apéndice 3.....	87

Índice de Figuras

Figura 1.1 Esquemas de planeación de sistemas industriales de agua (Bagajewicz, 2000).	4
Figura 2.1 Determinación del flujo mínimo de efluente por la metodología de punto de pliegue, Wang y Smith (1994).	8
Figura 2.2 Superestructura básica para diseño de una subred de tratamiento de efluentes.	11
Figura 6.1. Comparación teórica y experimental de la reducción de Cr(VI) para una concentración inicial de 500 mgL ⁻¹ , los puntos representan los datos experimentales, (Barrera y col., 2003).	32
Figura 6.2 Comparación teórica y experimental de la reducción de Cr(VI) para una concentración inicial de 100 mgL ⁻¹ , los puntos representan los datos experimentales (Barrera y col., 2003).	32
Figura 6.3 Diagrama de la reacción de reducción de Cr (VI) durante el proceso electroquímico (Rodríguez y col., 2009).	33
Figura 6.4 Sistema de tres reactores conectados en serie para la remoción de Cr(VI) con los resultados obtenidos por (Rodríguez y col., 2008).	35
Figura 7.1 Concentración de Cr(VI) a la salida del reactor en función del volumen en un intervalo de 150 a 800 L, densidad de corriente eléctrica de 0 a 500 A/m ² y $Q_f=4.975 \text{ Lmin}^{-1}$.	37
Figura 7.2 Perfil de concentración de Cr(VI) en estado transitorio a las condiciones presentadas por Rodríguez et al. (2008), de $I=190 \text{ A/m}^2$ y $V=170 \text{ L}$.	38
Figura 7.3 Perfil de concentración de Cr(VI) en estado transitorio a las condiciones presentadas en la simulación, $I=270 \text{ A/m}^2$ y $V=250 \text{ L}$.	38
Figura 7.4 Sistema de remoción de Cr(VI) usando condiciones de operación distintas a las utilizadas por Rodríguez y col. (2008).	39
Figura 7.5 Corriente eléctrica i (A) en función del potencial E (V) aplicado al proceso electrolítico.	42
Figura 7.6 Variación de los costos de capital (US \$/año) con respecto al volumen del reactor (L).	46
Figura 7.7 Variación de los costos de operación (US \$/año) con respecto a la densidad de corriente eléctrica (A/m ²).	47
Figura 7.8 Variación de los costos de operación (US \$/año) con respecto al flujo en el reactor (L/min).	47
Figura 7.9 Una superestructura básica de red para el diseño de sistemas distribuidos de tratamiento de efluentes, que involucra tres unidades de tratamiento.	49
Figura 7.10 Especificación de la planta de tratamiento de efluentes.	51
Figura 7.11 Superestructura básica de tratamiento para la remoción de CrVI.	52
Figura 8.1 Diseño infactible de red de tratamiento de efluentes.	63
Figura 8.2 Diseño factible de red de tratamiento de efluentes.	64
Figura 8.3 Diseño óptimo de red de tratamiento de efluentes.	65
Figura 8.4 CAT de las soluciones óptimas locales obtenidas al Resolver el modelo RECrVI obtenidos al realizar 5000 iteraciones.	66

Figura 8.5 Diseño de la mejor red de tratamiento de efluentes obtenida.	70
Figura 8.6 Diseño de una red de tratamiento de efluentes.	71
Figura 8.7 Diseño de una red de tratamiento total de efluentes.	72
Figura 8.8 Diseño de una red de tratamiento de efluentes.	73
Figura 8.9 Diseño de una red de tratamiento de efluentes.	73

Índice de Tablas

Tabla 2.1 Contenido de CrVI en aguas residuales industriales, Owlad y col. (2009).	14
Tabla 6.1 Actividades industriales generadoras de residuos tóxicos y peligrosos (Sans y Ribas, 1999).	23
Tabla 6.2 Límites máximos permisibles de contaminante en agua residual (SEMARNAT NOM-001, 1997).	27
Tabla 7.1 Constantes para estimar el costo de un reactor, Brambila (2013). .	40
Tabla 7.2 Costo del tratamiento electroquímico de 1 m ³ de agua residual contaminada con una concentración inicial de Cr (VI)=500 mg/L, Barrera y col (2003).	43
Tabla 7.3 Información de efluentes a tratar en el caso de estudio.	51
Tabla 8.1 Resultados para el ejemplo con solución infactible.	60
Tabla 8.2 Resultados para el ejemplo con solución factible.	61
Tabla 8.3 Resultados para el ejemplo con solución óptima.	62
Tabla 8.4 Concentraciones alcanzadas después de cada unidad de tratamiento.	67
Tabla 8.5 Carga másica de CrVI a remover en cada unidad de tratamiento. ..	67
Tabla 8.6 Tasas de remoción variable en los reactores electroquímicos.	67
Tabla 8.7 Costos de capital (CC) de los óptimos locales para los reactores electroquímicos.	68
Tabla 8.8 Costos de operación (CO) de los óptimos locales para los flujos volumétricos.	68
Tabla 8.9 Costos de operación (CO) de los óptimos locales para el consumo de energía eléctrica.	69
Tabla 8.10 CAT del sistema de tratamiento para cada resultado óptimo local.	69

Acrónimos y símbolos

Símbolo	Descripción
CEPIP	Comité de Estudios del Posgrado en Ingeniería de Procesos
DCBI-A	División de Ciencias Básicas e Ingeniería Azcapotzalco
UAM-A	Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco
UEA	Unidad de Enseñanza Aprendizaje

1. Introducción

El agua por sus propiedades fisicoquímicas es uno de los insumos más usados por las industrias en sus procesos productivos, con lo cual la contaminación descontrolada de grandes volúmenes de agua ha provocado escases del vital líquido y por ende los diferentes sectores el social, el económico y el ambiental han sido seriamente afectados. Así que, el tratamiento del agua arrojada al medio ambiente se ha convertido en un tema de extrema importancia en la actualidad.

La concientización e importancia que se le ha dado en las últimas décadas al tema del cuidado del ambiente, así como a la preservación de sus recursos naturales a través del desarrollo sustentable, ha motivado al desarrollo de nuevas tecnologías de producción industrial en armonía con el medio ambiente. Es decir, un máximo aprovechamiento de las materias primas con una mínima generación de efluentes, asegurando así la preservación de los recursos naturales.

El agua fresca empleada para un propósito específico en las plantas de proceso, después de ser utilizada, se convierte en corrientes de agua de desecho las cuales muchas veces se encuentran contaminadas con residuos tóxicos. En la Figura 1.1 se presentan de manera simplificada y general las diferentes configuraciones para el diseño de sistemas industriales de agua. Una práctica común en la industria es el tratamiento centralizado y secuencial en las unidades de tratamiento como se ilustra en la Figura 1.1(a), este diseño presenta inconvenientes debido al tratamiento de grandes volúmenes de agua y por lo tanto, un alto costo en el proceso de tratamiento. En la Figura 1.1(b) la configuración sugiere la reutilización de agua residual de una unidad de proceso a otra que demande una menor calidad del agua; la disposición de las corrientes de agua efluente permite la disminución del consumo de agua fresca y en consecuencia, un menor volumen de agua a tratamiento, lo cual se

traduce en un menor costo de tratamiento de efluentes. En la Figura 1.1(c) se ilustra la manera de diseñar un sistema de tratamiento de efluentes que permite el tratamiento distribuido y particular de efluentes evitando la contaminación de caudales de agua a gran escala y previniendo la contaminación. La Figura 1.1(d) representa el diseño de un sistema de agua que combina el concepto de reutilización de agua y el tratamiento localizado de efluentes, de tal manera que disminuye el volumen de agua efluente a tratamiento así como los residuos, ya que el contaminante es removido cerca del punto donde es generado. Finalmente en la Figura 1.1(e) se presenta un diagrama conceptual de un circuito cerrado para un diseño industrial de cero emisiones mediante la reutilización de agua y el tratamiento combinado al optimizar el uso de agua y la eliminación de contaminantes tóxicos al ambiente. Este diagrama presenta una gran dificultad táctica, así como una gran inversión de capital haciéndolo poco atractivo para las industrias (Bagajewicz, 2000).

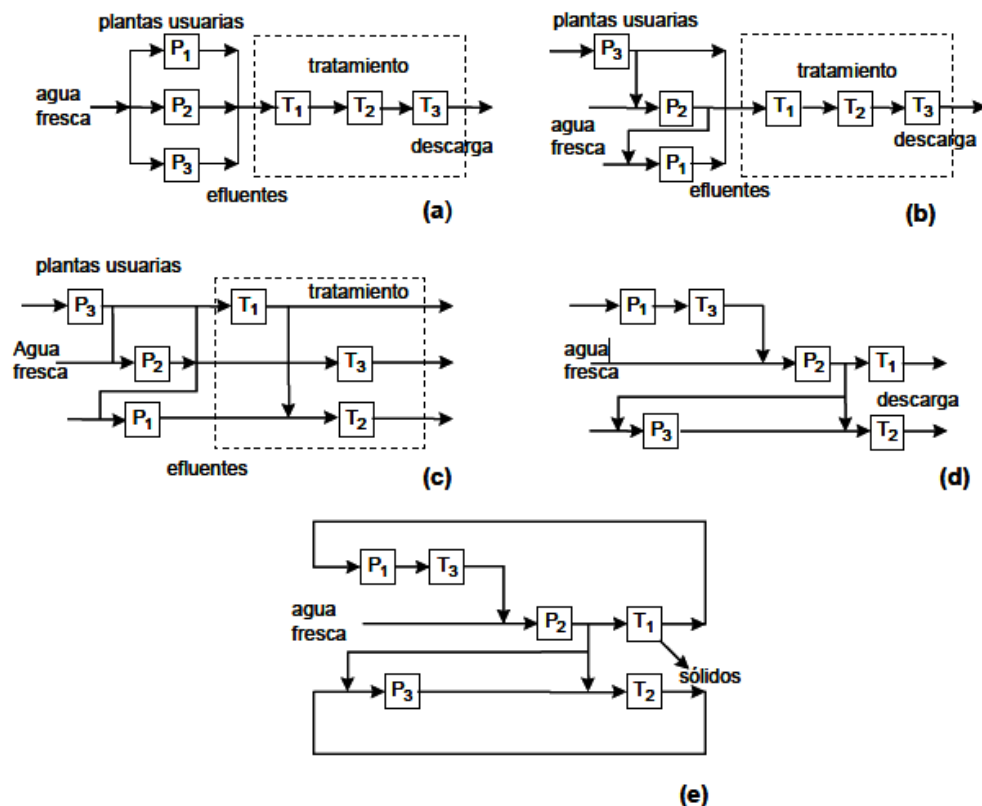


Figura 1.1 Esquemas de planeación de sistemas industriales de agua (Bagajewicz, 2000).

Existen diferentes métodos para dar tratamiento a las corrientes efluentes que son generadas durante un proceso productivo. Entre las herramientas disponibles para abordar este problema se encuentra la metodología y conceptos de punto de pliegue, donde se desarrolla un método heurístico de optimización de redes de agua con un solo contaminante. En este método se desarrolla una curva compuesta que representa todas las corrientes efluentes y a su vez, delimita una línea para un caudal mínimo a tratamiento (Wang y Smith, 1994). La naturaleza gráfica de esta metodología limita considerablemente las restricciones del problema.

Para superar las dificultades anteriores, se han desarrollado otras metodologías concernientes a la programación matemática, donde se aborda el problema desde un punto de vista mucho más general. El desarrollo de modelos de programación lineal (PL) y programación no lineal (PNL) ha mostrado la posibilidad de obtener diseños óptimos de redes de tratamiento de agua residual con múltiples contaminantes presentes en cada corriente. Estas metodologías representan un reto para la obtención de un óptimo global, dado el carácter no convexo del modelo de PNL al implicar términos bilineales. Diferentes autores se han dado a la tarea de formular un modelo de programación que incluya un método para encontrar de manera sistemática una solución óptima global por medio de la solución de un modelo de PL y después el resultado óptimo obtenido en este paso sirva de punto de arranque para resolver el modelo no convexo de PNL. Este procedimiento busca relajar el modelo de PNL a través de restricciones lineales que permita mejorar la búsqueda de un resultado óptimo global, aunque el procedimiento no asegura la obtención de dicho resultado (Galán y Grossmann, 1999).

La planeación de un sistema de agua para un proceso industrial, es una tarea que requiere de la aplicación de tecnologías capaces de remover los contaminantes acarreados en las corrientes efluentes por medio de las unidades de tratamiento. Las unidades de operación para el tratamiento de agua residual son clasificadas como: tratamientos físicos (flotación por aire,

coalescencia de aceite, evaporación, filtración, etc.), químicos (precipitación, coagulación, intercambio iónico, etc.), tratamientos térmicos y biológicos (Bagajewicz, 2000). El diseño óptimo de redes de tratamiento de aguas residuales del sector industrial, es una manera de dar respuesta al problema de descarga de residuos industriales al medio ambiente y la reutilización de recursos en el proceso productivo, así como el aprovechamiento eficiente de las materias primas como lo indica el estado del arte para el desarrollo sustentable (Hernández-Suárez y col., 2004).

2. Antecedentes

El diseño de redes de tratamiento de agua residual es una manera de hacer frente a la problemática entre la producción industrial y el medio ambiente, con lo cual la comunidad científica se ha esforzado en las últimas décadas por encontrar tecnologías viables que permitan disminuir a niveles mínimos la generación de residuos tóxicos provenientes de la operación normal de una industria. A continuación se presentan algunas de las tecnologías y conceptos existentes que se han sugerido para abordar este problema.

Takama y col. (1980) presentaron un método para resolver el problema de la planificación para la asignación óptima de agua, en donde todos los sistemas alternativos se combinan en un sistema integrado mediante el empleo de variables de estructura y balances de masa en el punto donde una corriente de agua se divide en más de dos flujos. Los valores de las variables están determinados por las condiciones de un proceso dado a fin de minimizar el costo total sujeto a las limitaciones derivadas de los balances de materia, interrelaciones entre las unidades usuarias de agua y las unidades de tratamiento de aguas residuales. El problema de optimización se resuelve mediante el método Complex. El método utilizado se ilustra con un caso de estudio aplicado a un problema de distribución de agua en una refinería de petróleo.

Wang y Smith (1994) abordaron el problema de tratamiento distribuido de efluentes por un procedimiento gráfico similar al presentado para el problema de reúso de corrientes efluentes. Utilizaron las mismas funciones de costo para las unidades de tratamiento de efluentes como las propuestas por Takama y col. (1980). El modelo se basa en las siguientes suposiciones:

- El conjunto de corrientes efluentes disponibles para ser tratadas se pueden dividir y enviar a diferentes operaciones de tratamiento, es decir, no se asume ninguna mezcla de estas corrientes. Sin embargo,

esto todavía implica el tratamiento de fin de tubería, como en la Fig. 1.1 (c).

- La tasa de flujo de agua t^* , a través de los procesos es constante.
- Se han fijado tasas de remoción constante de contaminantes en las unidades de tratamiento.
- El costo del tratamiento se supone proporcional al flujo másico de la corriente en la unidad de tratamiento. Una discusión del diagrama de concentración y carga másica removida de contaminante justifica ésta suposición.

Una vez que el problema ha sido puesto en el marco de esquemas de concentración y carga másica removida de contaminante, se puede construir una curva compuesta que representa a todas las corrientes de aguas residuales. Un caudal mínimo de tratamiento se obtiene asumiendo una tasa de remoción constante, esto se logra mediante la rotación de una línea de tratamiento alrededor del punto O, denominado punto de giro de las líneas de tratamiento, como se ilustra en la Figura 2.1.

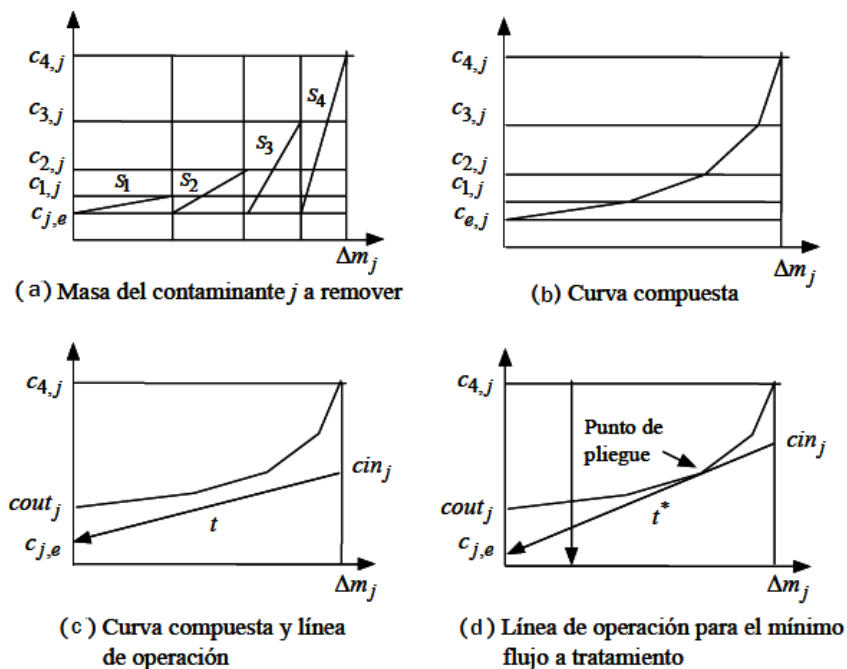


Figura 2.1 Determinación del flujo mínimo de efluente por la metodología de punto de pliegue, Wang y Smith (1994).

Galán y Grossmann (1999) propusieron un modelo de programación matemática donde consideran dos tecnologías de remoción de contaminantes para las unidades de tratamiento: una que depende de una relación lineal entre la concentración de entrada y la concentración de salida y otra basada en tecnologías de membrana. La solución del problema se realizó mediante un procedimiento heurístico para la búsqueda de un resultado óptimo global, dada la naturaleza no convexa del problema. El modelo PNL fue resuelto mediante la relajación por medio de sub-problemas de programación lineal (PL) para cada unidad de tratamiento, por lo que propusieron dos tipos de funciones objetivo, una que toma en cuenta una unidad de tratamiento y la otra toma en cuenta todo el sistema de remoción en conjunto.

Grossmann y col. (1999) realizaron una revisión de los diferentes modelos de programación matemática que tienen lugar en los problemas de diseño y síntesis, los cuales al representarse en su forma algebraica corresponden a un problema de programación entera-mixta (PEM) y pueden expresarse de la siguiente forma:

$$\min \quad Z = f(x, y) \quad (2.1)$$

sujeto a:

$$h(x, y) = 0 \quad (2.2)$$

$$g(x, y) \leq 0 \quad (2.3)$$

$$x \in X, y \in \{0, 1\} \quad (2.4)$$

Donde $f(x, y)$ es la función objetivo (p. ej., función de costos), $h(x, y) = 0$ son las ecuaciones que describen el comportamiento del sistema (p. ej., balances de energía y masa, ecuaciones de diseño) y $g(x, y) \leq 0$ son desigualdades que definen las especificaciones o restricciones para la obtención de soluciones factibles. Las variables x son continuas y generalmente corresponden a variables de estado o de diseño, mientras y son las variables discretas, las cuales generalmente están restringidas a tomar valores 0-1 para definir la

selección de un equipo o una acción. El problema PEM corresponde a un problema de programación no lineal entera-mixta (PNL-EM) cuando alguna de las funciones involucradas son no lineales. Si todas las funciones son lineales entonces es un problema de programación lineal entera-mixta (PL-EM). Si no hay variables y , el problema de PEM se reduce a un problema de programación lineal (PL) o no lineal (PNL) dependiendo de que las funciones sean lineales o no lineales respectivamente.

La formulación y solución de los principales tipos de problemas de programación matemática, pueden ser realizados con los sistemas de modelado, tales como GAMS y AMPL, los cuales requieren que el modelo sea expresado explícitamente en forma algebraica y tienen la ventaja de contar con una interface compuesta de códigos para resolver los diversos tipos de problemas. Los principales algoritmos de solución de problemas de PNL incluyen al algoritmo de programación cuadrática sucesiva (PCS) o al de gradientes reducidos generalizados, los códigos principales incluyen MINOS y CONOPT. Estos algoritmos garantizan encontrar una solución óptima global si el problema es convexo (p. ej., si la función objetivo y las restricciones son convexas). Cuando el modelo de PNL no es convexo, no se puede garantizar la obtención de un resultado óptimo global (Grossmann y col., 1999).

El sistema GAMS también cuenta con un bloque de conjuntos que permite el uso de ecuaciones indexadas, con lo cual un modelo a gran escala puede ser rápidamente generado. Aunado a la programación matemática para problemas de síntesis y diseño siempre es necesario postular una superestructura de alternativas, que integre a medida de lo posible, todo el espacio de solución (Grossmann y col., 1999).

Zamora y col. (2004) propusieron un modelo de programación matemática para un sistema de tratamiento de efluentes, esto con base en la superestructura básica de la Figura 2.2. Para las unidades de tratamiento se utilizan tasas de remoción constantes para cada contaminante y para el diseño

de red óptimo se suponen que no hay pérdida de flujo de agua durante el proceso de tratamiento de efluentes, también son conocidos los flujos máscicos de las corrientes S_i y las concentraciones a la entrada del sistema mostrado en la Figura 2.2 y no se asume una mezcla de corrientes en M_1 . Finalmente los valores óptimos de las variables desconocidas de flujo (f_i , $f_{i,e}$) y concentración (cin_j , $cout_j$ y $c_{j,e}$) en la superestructura básica, determinan el diseño de la subred de tratamiento particular.

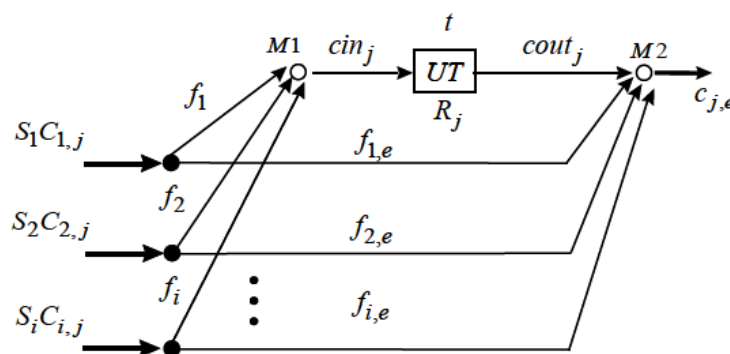


Figura 2.2 Superestructura básica para diseño de una subred de tratamiento de efluentes.

Alva y col. (2007) propusieron un método de diseño que está basado en un modelo de superestructura y se formula como un problema de programación no lineal entera mixta (PNL-EM), donde cada usuario de agua y la unidad de tratamiento están representados por un mezclador de entrada y un divisor de salida. Las fuentes de agua fresca se introducen como divisores y los puntos de descarga de aguas residuales como mezcladores finales. El caso de estudio se centra en las refinerías de petróleo, que explican las compensaciones y el ahorro entre los costos de agua fresca, el tratamiento de aguas residuales, los costos de tuberías y restricciones ambientales en la descarga.

Cheng y Jui (2008) presentaron una técnica gráfica para el diseño de redes de consumo de agua en las plantas de proceso por lotes. La integración de agua se consigue mediante la explotación de todas las posibilidades de reutilización

de agua y reciclaje, al minimizar no sólo el consumo de agua fresca, sino también la generación de aguas residuales.

Faria y Bagajewicz (2009) presentaron una metodología para el diseño base y el re-acondicionamiento de los sistemas que utilizan agua. Para dicho propósito fue utilizado un modelo de programación matemática que maximiza el valor presente neto (VPN) o el retorno de la inversión (ROI) en lugar de minimizar el consumo de agua fresca. Los ejemplos resueltos muestran que las soluciones en las que se maximizan los ahorros o las ganancias, pueden ser diferentes de aquellos en los que se reduce al mínimo el agua de suministro. También difieren el uno del otro cuando se utilizan ROI o VPN. Además, cuando se utiliza el VPN, las soluciones óptimas también varían dependiendo de la tasa de interés utilizada para calcular el factor de descuento.

Jiménez y col. (2014) presentaron un trabajo para la síntesis de sistemas con una integración simultánea de masa, energía y propiedades referidas al reúso y reciclaje de corrientes efluentes y de agua fresca. La formulación incluye una superestructura que da cuenta de las interacciones de energía, masa y propiedades dentro de la red de integración, la satisfacción de las limitaciones especificadas, a un costo anual total mínimo. El modelo propuesto se formula como un modelo de programación no lineal entero mixto (PNL-EM).

Las unidades de tratamiento de agua residual tienen el objetivo de remover los contaminantes presentes en las corrientes efluentes, mediante el empleo de tecnologías que se ajusten al tipo de contaminante. Por ejemplo, la remoción de Cr(VI) puede ser realizada de manera muy eficiente por medio de un tratamiento electroquímico para reducirlo a Cr(III), el cual es un ion mucho menos tóxico y que puede ser removido por un tratamiento secundario.

Barrera y col. (2003) realizaron una investigación para la remoción de Cr(VI), donde utilizaron dos procesos diferentes de remoción: proceso químico y proceso electroquímico. También realizaron un estudio de costos para ambos tratamientos de los cuales, el proceso electroquímico resultó ser el más viable tanto en aplicación técnica como en costos de tratamiento.

Qian y col. (2008) realizaron un estudio de la remoción de Cr(VI), donde caracterizaron las partículas de metal con Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM) y cuantificaron el efecto de la cantidad de polvo de hierro, pH inicial y la temperatura sobre la tasa de reducción de Cr(VI) por el polvo de hierro, Fe(0). También realizaron una comparación de la efectividad de la reducción de Cr(VI) con diferentes tipos de partículas de Fe(0) y finalmente realizaron un análisis electroquímico. En el trabajo de Quian y col. la reducción del Cr(VI) siguió una cinética de pseudo-primer orden.

Rodríguez y col. (2009) realizaron un estudio para la remoción de Cr(VI), donde implementaron una configuración de tres reactores electroquímicos conectados en serie para realizar la reducción del Cr(VI). El comportamiento de la reacción de reducción correspondió a una cinética de orden variable, misma que fue incorporada a un balance de masa para obtener una expresión matemática que permite describir con precisión el perfil de concentración de Cr(VI) en función del tiempo. Los resultados muestran, que es posible y viable aplicar esta tecnología para el tratamiento de corrientes efluentes contaminadas con Cr(VI), puesto que a la salida del tercer reactor se logra cumplir con la norma ambiental para la descarga de este contaminante.

Zongo y col. (2009) presentaron un trabajo en el que desarrollaron un modelo que describe el comportamiento de la reducción de Cr(VI) de aguas residuales por un proceso electroquímico. El modelo consta de un balance de masa en el cual se incorpora el término cinético, dicho término involucra propiedades relacionadas con el electrolito, tales como reacciones simultáneas y reducción electroquímica en la superficie del electrodo de Hierro (Fe(s)).

Owlad y col. (2009) llevaron a cabo una revisión de las diferentes técnicas para remover Cr(VI) de aguas residuales, entre otras se encuentran las que tienen que ver con técnicas de adsorción, membranas de filtración, intercambio iónico, tratamiento electroquímico. Owlad y col. reportan en la Tabla 2.1 las concentraciones típicas de cromo hexavalente para diferentes industrias.

Tabla 2.1 Contenido de CrVI en aguas residuales industriales, Ovlad y col. (2009).

Industria	Concentración de CrVI (mg/L)
Fábrica de ferretería	60.0
Planta de curtido al cromo	3.7
Planta de galvanoplastia	1.0
Planta de electropulido	42.8
Planta de curtido	3,950.0
Planta de curtido	100.0
Planta de curtido	1,770.0
Planta de galvanoplastia	20.7
Planta de galvanoplastia	75.4
Planta de curtido	8.3

3. Justificación

El agua es un recurso utilizado en la industria de manera intensiva con muchos propósitos diferentes. La contaminación del agua usada en la industria de procesos genera grandes volúmenes de efluentes contaminados que descargan contaminantes convencionales (por ejemplo, sólidos suspendidos, demanda bioquímica de oxígeno, pH, aceites y grasas), contaminantes no convencionales (por ejemplo, amoníaco, demanda química de oxígeno, cloro y fluoruros), y contaminantes tóxicos (por ejemplo, acrilonitrilo, benceno, tetracloruro de carbono, cloroformo, fenol, plomo, tolueno y cromo hexavalente) en ríos y lagunas, con el consecuente deterioro ambiental. Un sistema de tratamiento de efluentes efectivo es esencial, y puede influir de manera importante en el desempeño global de una industria de transformación. La tarea principal del sistema de tratamiento de efluentes consiste en mitigar el impacto de las descargas de contaminantes en el medio ambiente.

Aunque los sistemas de tratamiento industrial usualmente presentan una disposición de tratamiento secuencial en dos o tres etapas, los llamados tratamientos primario, secundario y terciario (Metcalf y Eddy, 1991; Allen y Rosselot, 1997), dichos esquemas de tratamiento son inconvenientes en ciertos casos, debido a que algunos contaminantes específicos presentes en corrientes efluentes requieren tratamientos muy particulares, enfocados a la remoción del contaminante en puntos cercanos a donde éste es generado, evitando así su disolución en grandes volúmenes de agua. También en complejos industriales, las concentraciones de contaminantes tóxicos convencionales y no convencionales, pueden ser muy diferentes en las múltiples corrientes efluentes generadas. Aún más, los costes de tratamiento de aguas residuales dependen fuertemente del tipo de contaminantes presentes en las corrientes efluentes a tratar, y de la cantidad de aguas residuales que son tratadas (McLaughlin y col. 1992; Lankford, y col. 1988).

Los diferentes costes entre los tratamientos particulares, y las diferencias en la concentración de contaminantes en las corrientes efluentes, sugieren

fuertemente la segregación de aguas residuales y el diseño de sistemas de tratamiento descentralizado con el fin de reducir los volúmenes a tratar, en particular en los procesos de tratamiento costosos. Estas y otras ventajas significativas son las que el tratamiento segregado de las aguas residuales puede tener sobre el tratamiento centralizado, en el que grandes volúmenes de aguas residuales con bajas concentraciones de contaminantes tienen que ser procesados, las cuales han sido señaladas por varios autores (e.g. Eckenfelder, 1999; Higgins, 1995).

Los costes de tratamiento de aguas residuales también se ven influidos por estándares de descarga, que son el resultado de normas basadas en la calidad del agua del cuerpo receptor, e incluyen concentraciones límite sobre una base de toxicidad. La tendencia principal en los reglamentos de aguas residuales apuntan a establecer los límites más estrictos sobre la base del desempeño de las mejores tecnologías de tratamiento disponibles, en particular para las nuevas plantas que tienen la oportunidad de instalar los procesos más eficientes para reducir las descargas contaminantes y puedan utilizar las mejores tecnologías de tratamiento en el momento de la puesta en marcha de los procesos de tratamiento de agua residual.

En este trabajo se plantea el desarrollo de un modelo de optimización para el diseño de un sistema de remoción de cromo hexavalente [Cr(VI)] en aguas residuales originadas por múltiples efluentes de diferentes concentraciones de Cr(VI) provenientes de la industria. El Cr(VI) es un metal pesado altamente oxidante por lo que es sumamente tóxico y está presente en aguas residuales provenientes de las industrias galvanoplásticas, mineras, curtidoras de pieles y de otras plantas de manufactura (Owlad y col., 2009). Este metal es considerado como un agente cancerígeno y está clasificado en el Grupo I de la International Agency for Research on Cancer. Penetra con facilidad las membranas celulares, con su subsiguiente reducción intracelular a intermediarios reactivos. De acuerdo a la normatividad mexicana, el límite máximo permisible de Cr(VI) en aguas residuales es de 0.5 mg/L (SEMARNAP, NOM-001, 1997).

Recientemente, la aplicación de técnicas de tratamiento usando reactores electroquímicos por lotes o continuos ha demostrado ser un método alternativo viable para remover Cr(VI) (Rodríguez, 2008; Martínez-Delgadillo y col., 2013a y 2013b). Este método consiste en la reducción de Cr(VI) a Cr(III) mediante la liberación del ion ferroso Fe(II), debido al desgaste del ánodo de sacrificio el cual es acelerado por el paso de una corriente eléctrica a través de electrodos de acero convencional. Por este método, hasta un 99.9% de remoción puede ser alcanzada.

Como parte del proyecto de tesis, partiendo del conocimiento de la cinética de remoción de Cr(VI), la cual se toma a partir de datos experimentales existentes en la literatura, se desarrollará un modelo matemático del proceso de tratamiento para un reactor electroquímico continuo, el cual se incorporará en un modelo de optimización que buscará minimizar el costo total del tratamiento para alcanzar la remoción requerida del contaminante, seleccionando de manera óptima la mezcla de efluentes que deberá tratarse, así como la topología y las condiciones de operación del sistema.

4. Objetivos

4.1 Objetivo general:

Desarrollar un modelo de programación matemática para el diseño óptimo de un sistema de tratamiento para la remoción de cromo hexavalente en los efluentes acuosos generados por industrias contaminantes usando un proceso electroquímico de remoción.

4.2 Objetivos específicos:

1. Desarrollar un modelo algebraico compacto para simular con precisión el desempeño del proceso de tratamiento electroquímico para la remoción de cromo hexavalente.
2. Desarrollar un modelo de programación no lineal para el diseño óptimo de un sistema de tratamiento que utiliza el proceso electroquímico en reactores continuos.
3. Desarrollar un diseño óptimo para un sistema de tratamiento asociado a un caso de estudio para la remoción de cromo hexavalente en corrientes efluentes de la industria galvanoplástica, minera o curtidora de pieles.

5. Definición del problema y alcance del proyecto

En esta tesis se estudia el problema de optimización y síntesis de redes de agua para asistir en el diseño de sistemas de tratamiento selectivo de corrientes efluentes. Se presenta el desarrollo de un modelo de programación no lineal (PNL) que incorpora el uso de una tecnología específica para la remoción del contaminante en cuestión. El diseño de la estructura y el cálculo de sus propiedades, se investigan bajo los siguientes supuestos:

- El contaminante a remover es Cr(VI), de tal manera que el modelo PNL se desarrolla para el caso $j \in J = \{1\}$, donde J es el conjunto de contaminantes presente en cada corriente efluente.
- Un conjunto de corrientes efluentes S_i , con flujos típicos donde $i \in I = \{1, 2, 3, 4, 5\}$ es el conjunto de corrientes efluentes contaminadas con una concentración $C_{i,j}$, requieren ser tratadas antes de ser descargadas a la red pública de agua.
- Se incorpora una tecnología de remoción electroquímica al modelo de programación matemática, constituida por una configuración de tres unidades de tratamiento electroquímico UT_k , $k \in K = \{1, 2, 3\}$, esto con base en el sistema presentado por Rodríguez y col. (2009). El problema de diseño con tres unidades de tratamiento implica un aumento en el número de posibilidades de configuraciones del sistema de remoción.
- Se propone una función objetivo para el modelo de PNL, que minimice el costo anual total (CAT) del tratamiento de corrientes de agua efluente contaminadas con Cr(VI).

- Los costos de tratamiento son directamente proporcionales al flujo que pasa a través de las unidades de tratamiento t_k , $k \in K = \{1, 2, 3\}$ y comúnmente es introducido en la función objetivo como una variable a minimizar. En este trabajo se adicionan a la función objetivo los términos asociados con la unidad de tratamiento UT_k , que son función de la densidad de corriente eléctrica I_k y el volumen del reactor V_k , que figuran como costos de operación y de capital.
- Los términos bilineales presentes en las ecuaciones de balances de masa de contaminantes, así como en la ecuación que representa a la tecnología para la remoción de contaminante, generan no convexidad en el espacio solución del modelo PNL, por lo que se investiga la existencia de puntos óptimos locales.

La representación de alternativas estructurales de tratamiento de efluentes, se desarrolla mediante conceptos de superestructura básica. La presencia de un número de unidades de tratamiento, flujo de efluentes corriente abajo y sus interconexiones son las principales características de una superestructura básica. La representación del problema se realiza con base en la determinación de una superestructura que por un lado sea lo suficientemente rica para permitir que un número importante de alternativas puedan ser incluidas y por otro lado que se puedan eliminar las características no deseables (Hernández y Zamora, 2004).

El modelo de PNL tiene como objetivo obtener la mejor estructura y determinar sus propiedades de sistema selectivo de corrientes efluentes en estado estacionario para problemas de un solo contaminante y sin recirculación ni reciclaje. Este procedimiento se realiza mediante la formulación de un modelo matemático del proceso de tratamiento y es resuelto al aplicar herramientas y algoritmos matemáticos necesarios para predecir su comportamiento en problemas no lineales, utilizando para ello el lenguaje de diseño y modelado

denominado GAMS (General Algebraic Modeling System) y algunos de los optimizadores o algoritmos disponibles para su solución (p. ej. CONOPT).

Para identificar el mejor diseño de la red de tratamiento se utiliza un criterio de tipo económico para medir el funcionamiento del sistema, con base en la optimización del CAT del sistema, que incluye el costo del flujo total de efluente a tratar a través del sistema, el costo de energía eléctrica y el costo del reactor electroquímico, esto dado que existe información disponible y suficiente de costos de capital y de operación de las unidades de tratamiento.

En la sección de metodología se presenta un modelo de PNL que permite la determinación de flujo mínimo a tratar, energía eléctrica mínima para el proceso electroquímico, dimensión mínima del reactor electroquímico y el diseño de red de tratamiento de efluentes que involucra tres unidades operacionales de tratamiento. En el modelo se puedan añadir diversas restricciones de manera sencilla, a diferencia de las complejidades que se pueden presentar en el caso de metodologías gráficas de punto de pliegue. El uso del modelo de programación propuesto se ilustra con la solución de un caso de estudio.

6. Estado del arte

6.1 El agua en la industria

Los arreglos para el uso del agua en la industria pueden presentar diferentes configuraciones, de acuerdo a la cantidad de procesos donde se requiera agua de suministro así como la cantidad de procesos de tratamiento necesarios para la remoción de los contaminantes involucrados. La Figura 1.1 se mostró de forma general las principales configuraciones de redes de agua que tienen lugar en una industria. Se puede observar que existen casos como en la Figura 1.1(a) en donde la configuración de la red no permite dar un tratamiento selectivo a los efluentes y tampoco permite que una corriente efluente que proviene de un proceso, sea empleada en otro, es decir, esta configuración tiene el inconveniente de generar grandes volúmenes de agua que requieren ser enviados a las unidades de tratamiento, incrementando así los costos de tratamiento de efluentes. Por otro lado, en la Figura 1.1 también se presentan otras configuraciones de red que permiten dar un tratamiento selectivo a las corrientes efluentes como ya se ha mencionado anteriormente.

La posibilidad de obtener estructuras de red que permiten la oportunidad de reutilización de corrientes efluentes y tratamiento selectivo de cada una de ellas, depende de la tecnología utilizada en la unidad de tratamiento para remover los contaminantes presentes en los flujos de las corrientes y de los límites superiores impuestos en la norma ambiental que legisla la descarga de estos contaminantes a la red pública o cuerpos de agua, como ríos y lagunas. El diseño eficiente de una red de agua es fundamental para lograr la meta de descarga mínima de efluentes y costo mínimo de tratamiento de efluentes. En esta sección se realiza una revisión de la literatura para conocer las principales industrias que generan Cr(VI), la legislación que controla la descarga de éste contaminante tóxico y las diferentes metodologías disponibles para el tratamiento de aguas residuales.

6.2 Residuos tóxicos y peligrosos

Existe una gran cantidad de compuestos que pueden ser clasificados con el nombre de residuos tóxicos y peligrosos, desde residuos de hospitales o de otras actividades médicas hasta los generados por las industrias en general. En la Tabla 6.1 se muestran las actividades industriales que producen residuos tóxicos y peligrosos con el porcentaje correspondiente a cada sector.

Tabla 6.1 Actividades industriales generadoras de residuos tóxicos y peligrosos (Sans y Ribas, 1999).

Sector Industrial	Productos de Residuos (%)
Industria química	30
Industria papel y celulosa	27
Transformados metálicos	23
Industrias metálicas básicas	9
Industria textil	3
Cuero, calzado y confección	3
Alimentación, bebidas y tabaco	2
Industria de la madera	1
Industrias vidrio y cerámica	1
Componentes eléctricos y electrónicos	1

6.3 Metales tóxicos

Los metales pesados, tales como el cobre y el cromo, cuando no pueden ser recuperados, son sustancias tóxicas y venenos acumulativos. Se ha encontrado que disminuyen o paralizan las etapas de nitración y digestión durante el tratamiento de aguas cloacales y, además, acaban con la vida acuática. Algunos otros ejemplos de metales tóxicos son el arsénico, mercurio, cadmio, talio y plomo.

6.3.1 Cromo hexavalente

El cromo es un elemento muy abundante, pudiéndose presentar en diversos estados de oxidación, desde el divalente hasta el hexavalente, siendo este último el más tóxico por su facilidad en atravesar las membranas celulares.

Debido a esta toxicidad, se ha encontrado que el Cr(VI) es un metal cancerígeno, ya que posee una gran actividad química, que como se puede ver, es un agente oxidante. Sin embargo el Cr(III) es un elemento esencial para la vida humana, este hecho implica la necesidad de conocer bien las condiciones redox de este elemento para evitar el paso de Cr(III) a Cr(VI). El Cr(III) y el Cr(VI) son empleados en la industria petroquímica, procesamiento de minerales y curtidos.

El cromo es sólido a temperatura ambiente, generalmente reacciona con halógenos (tal como el fluoruro) a temperatura de 400°C y presión de 200 a 300 atm. El cromo también reacciona con otros halógenos tales como el, bromuro, yoduro y cloruro para formar una variedad de compuestos de colores brillantes. El cromo se disuelve en diluciones de ácido clorhídrico y ácido sulfúrico. (Sans y Ribas, 1999).

6.4 Aguas residuales industriales

6.4.1 Industria del curtido de pieles

Las operaciones que se realizan en las industrias de curtidos y que dan lugar a vertidos se pueden dividir en tres grandes bloques: operaciones de adobado, operaciones de curtido y operaciones húmedas.

Las operaciones de curado y descamado no presentan por si mismas ningún tipo de vertido (excepto en la limpieza de las máquinas).

El lavado y remojo tienen como finalidad eliminar la suciedad, las sales de curado, la sangre, los desperdicios, las proteínas no fibrosas y devolver la humedad perdida durante el curado.

La eliminación de pelo se realiza con hidróxido cálcico, con o sin sulfuro sódico. El tratamiento con cal separa la piel en dos capas, una, la capa superior de grano más valioso, la otra, la capa inferior, llamada cerraje, que corresponde al lado de la carne.

El curtido se realiza en las siguientes operaciones:

- Macerado.
- Piclaje.
- Desengrase (sólo para pieles de ovino y cerdo).
- curtido.

El macerado se realiza generalmente con una mezcla de enzimas preparadas comercialmente y con sales de amonio. Su misión es, primordialmente, preparar la piel para el curtido.

El piclaje se realiza con cloruro sódico y ácido, para evitar la precipitación de las sales de cromo en la piel cuando se realice el curtido con cromo.

El desengrase tiene como misión la eliminación de la grasa natural, impidiendo de esta manera la formación de jabones metálicos.

El curtido al cromo se utiliza para pieles ligeras, produciendo pieles más resistentes para los diferentes usos industriales y comerciales.

El curtido con vegetales (tanino), produce pieles más llenas, más hinchadas y que son más fáciles de someter a tratamiento o embutición. Generalmente, después del curtido, se realiza una decoloración con carbonato sódico y ácido sulfúrico, para proporcionar a la piel un color más claro y más uniforme antes de la tintura.

El problema que puede presentar una depuración de vertidos de la empresa de curtidos, proviene de que existen descargas intermitentes, con concentraciones de contaminantes diferentes de unos procesos a otros. Se hace necesaria, pues, una homogeneización de caudales para minimizar estas fluctuaciones. Un vertido igualado, incluyendo las aguas de lavado, tiene un gran contenido de sólidos, entre 6000 y 7000 ppm, de los cuales alrededor de la mitad son de cloruro sódico, contiene 900 ppm en demanda bioquímica de oxígeno (DBO),

1600 ppm de dureza total, 1000 ppm de proteínas, 120 ppm de sulfuro y entre 30 y 70 ppm de cromo (Sans y Ribas, 1999).

6.4.2 Industrias de acabados de superficies

Los vertidos de las industrias de acabados de superficies tienen dos procedencias distintas: los vertidos de las aguas de lavado de cada proceso y los provenientes de la eliminación y cambio de los baños agotados.

El lavado de los distintos procesos es, sin duda, el que produce la mayoría de las aguas residuales de este tipo de empresas y, podríamos decir, que lo produce de una forma continua, aunque las concentraciones de los distintos compuestos no sean excesivamente altas.

Los vertidos de los baños agotados se producen de forma discontinua y comparándolos con la cantidad total de aguas residuales producidas son muy poco significativos, no obstante al producirse de forma discontinua y debido a la elevada concentración de productos que contienen, deben tenerse en cuenta.

Uno de los principales problemas de las empresas de acabados de superficies es que se producen vertidos de compuestos altamente tóxicos, son empresas de tamaño relativamente pequeño y en la mayoría de los casos el coste económico de la depuración de sus vertidos es alto.

El proceso a seguir en una empresa de acabados de superficie depende del acabado final que se realice y del tipo de producto que se acabe. De una forma general, este tipo de empresas tienen los siguientes procesos con producción de vertidos.

- Decapados ácidos.
- Predesengrase o desengrase.
- Desengrase catódico y anódico (optativo).
- Decapado y activado.
- Baño cianurado de cobre.
- Activado ácido (optativo).
- Baño ácido de níquel.

Los pasos anteriores constituyen una cadena automática en este tipo de industrias. Después del baño ácido de níquel se pasa, en general, a baños manuales de acabados finales tales como: cromado, plateado, dorado, latonado, estañado y baño ácido de cobre.

Prácticamente, entre cada proceso existe un lavado que, tal como se ha dicho, produce los mayores volúmenes de vertido. La concentración máxima de productos en este lavado depende de la calidad de enjuague necesaria según sea el siguiente proceso a realizar (Sans y Ribas, 1999).

6.5 Norma ambiental para descarga de efluentes

La secretaría del medio ambiente, establece que los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales de procesos y servicios al sistema de drenaje y alcantarillado, provenientes de las fuentes fijas que descargan aguas residuales de procesos y servicios al sistema de alcantarillado y drenaje, no deben exceder los límites máximos permisibles de contaminantes que se presentan en la Tabla 6.2 (SEMARNAT NOM-001, 1997).

Tabla 6.2 Límites máximos permisibles de contaminante en agua residual (SEMARNAT NOM-001, 1997).

Parámetros (miligramos por litro, excepto cuando se especifique otra)	Promedio máximo mensual	Promedio máximo diario
Grasas y Aceites	50	75
Sólidos Sedimentables (mililitros por litro)	5	7.5
Arsénico total	0.5	0.75
Cadmio total	0.5	0.75
Cianuro total	1	1.5
Cobre total	10	15
Cromo hexavalente*	0.5	0.75
Mercurio total	0.01	0.015
Níquel total	4	6
Plomo total	1	1.5
Zinc total	6	9
Temperatura (°C)	40	40
Materia Flotante	Ausente	Ausente
Sólidos suspendidos totales	150	200
Demanda Bioquímica de Oxígeno 5**	150	200

* Se puede medir como cromo total cumpliendo con los valores establecidos para cromo hexavalente.

** Se puede medir como DQO cumpliendo los valores establecidos para DBO.

6.6 Tratamiento de aguas residuales

6.6.1 Procesos físicos

Los procesos físicos de tratamiento de aguas residuales son todos aquellos en los que se emplean las fuerzas físicas para el tratamiento, en general, las operaciones físicas se emplean durante todo el proceso de tratamiento de las aguas residuales, aunque algunas son casi exclusivamente operaciones de pretratamiento (Sans y Ribas, 1999) a continuación se da una clasificación de los procesos físicos:

- Desbaste
- Dilaceración
- Homogenización de caudales
- Mezclado
- Floculación
- Sedimentación
- Filtración

6.6.2 Procesos químicos

Son todos aquellos procesos en los que la eliminación de los contaminantes del agua residual se lleva a cabo mediante la adición de reactivos químicos o bien mediante las propiedades químicas de diversos compuestos. Los procesos químicos se utilizan en la depuración de las aguas junto a operaciones físicas y procesos biológicos (Sans y Ribas, 1999). A continuación se presenta una posible clasificación de estos procesos:

- Precipitación química
- Transferencia de gases
- Adsorción
- Desinfección
- Decloración
- Eliminación de sustancias inorgánicas disueltas
- Tratamiento electroquímico

6.6.3 Procesos biológicos

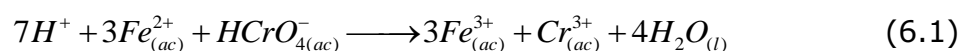
El tratamiento biológico de las aguas residuales se puede realizar en todo tipo de aguas y es generalmente un tratamiento secundario. Tiene como misión la coagulación y eliminación de los sólidos coloidales no sedimentales en la decantación primaria así como la estabilización de la materia orgánica

En el tratamiento biológico el proceso consiste únicamente en transformar los nutrientes en tejido celular y diversos gases. El tejido celular es ligeramente más pesado que el agua, en consecuencia, la separación se tendrá que hacer por sedimentación (Sans y Ribas, 1999).

6.6.4 Tratamiento electroquímico para la remoción de Cr(VI)

El empleo de una tecnología específica para el tratamiento de efluentes generados en una industria es crucial para el desempeño productivo de la misma, esto en el sentido de lograr un desarrollo sustentable, en donde se cumple con los límites ambientales impuestos por medio de una norma reguladora de descarga de efluentes al sumidero más próximo y por otro lado contar con una metodología que sugiera la mejor configuración para disminuir la descarga de contaminantes y minimice los costos de tratamiento. El uso de reactores electroquímicos es una alternativa eficaz para la remoción de Cr(VI), donde por medio del suministro de una corriente eléctrica se libera ion Hierro de los ánodos de sacrificio y de esta manera llevar a cabo la reducción del Cr(VI) a Cr(III). Posteriormente por un proceso de sedimentación a un pH alto se elimina el Cr(III) del agua residual.

La reacción general para la reducción del Cr(VI) que tiene lugar en el seno de la disolución dentro del reactor electroquímico se puede representar por medio de la Ecuación (6.1) (Barrera y col., 2003):



Para explicar el proceso electroquímico de remoción de Cr(VI), en la Figuras 6.1 y Figura 6.2 se presentan datos experimentales y teóricos de un reactor por lotes reportados por Barrera y col. (2003), donde se muestra el comportamiento de la reacción a dos diferentes concentraciones de entrada. El volumen utilizado para estas reacciones fue de 2.78 L y a una corriente eléctrica de 5 A. La línea continua representa los resultados teóricos tomando en cuenta solo la reacción del ánodo según la Ecuación (6.3), y los puntos son los resultados experimentales medidos a diferentes tiempos. El modelo teórico presentado en el trabajo de Barrera y col. (2003), se deduce a partir de un balance de moles en función del tiempo de acuerdo a la Ecuación (6.2), es decir, las moles de Cr(VI) a un tiempo determinado ($n_{Cr(VI)}(t)$) serán las moles al inicio de la reacción ($n_{Cr(VI)}^0$) menos las moles que han reaccionado ($n_{Cr(VI)}^{reac}(t)$):

$$n_{Cr(VI)}(t) = n_{Cr(VI)}^0 - n_{Cr(VI)}^{reac}(t) \quad (6.2)$$

La reacción en el ánodo es una reacción de oxidación, la cual puede expresarse como en la Ecuación (6.3):



Considerando la estequiometría de la Ecuación (6.1) y suponiendo un 100% de eficiencia se pueden relacionar las moles de hierro producidas en el ánodo con las moles de Cr(VI) reducidas como se muestra en la Ecuación (6.4):

$$n_{Cr(VI)}(t) = n_{Cr(VI)}^0 - \frac{n_{Fe(II)}^{reac}(t)}{3} \quad (6.4)$$

Las moles de Fe(II) que han reaccionado se pueden relacionar con la ley de Faraday como se indica en la Ecuación (6.5), donde F es la constante de Faraday (9500 Cmol^{-1}), i es la corriente eléctrica y z son los electrones intercambiados en la Ecuación (6.3), es decir:

$$n_{Fe(II)}^{reac}(t) = \frac{i}{zF} t \quad (6.5)$$

De esta manera, las moles de Cr(VI) quedan determinadas según la Ecuación (6.6):

$$n_{Cr(VI)}(t) = n_{Cr(VI)}^0 - \frac{i}{3zF} t \quad (6.6)$$

Al multiplicar la Ecuación (6.6) por la masa molecular del cromo (M_{Cr}) y dividir entre el volumen de reacción (V), se obtiene la concentración del Cr(VI) en función del tiempo como se muestra en la Ecuación (6.7) (Barrera y col., 2003).

$$Cr(VI)(t) = Cr(VI)_0 - \frac{M_{Cr}i}{3zFV} t \quad (6.7)$$

La predicción de la concentración según la Ecuación (6.7) no concuerda con lo que se observa experimentalmente, como se ilustra en la Figura 6.1, esto indica que probablemente estén ocurriendo reacciones catódicas. La discrepancia entre los resultados teóricos y experimentales en la Figura 6.1, donde se tiene una concentración de entrada de 500 mgL^{-1} , sugiere que dentro del reactor hay una concentración suficiente de Cr(VI) para que sean posibles las reacciones en el cátodo (Ecuación (6.8) y Ecuación (6.9)) ya que si observamos la Figura 6.2, el modelo teórico predice las concentraciones experimentales cuando la concentración inicial de Cr(VI) es de 100 mg/L , recordando que la Ecuación (6.7) fue deducida a partir de la Ecuación (6.3), lo que significa que a bajas concentraciones (p. eg. 100 mg/L) solo tiene lugar la reacción anódica.

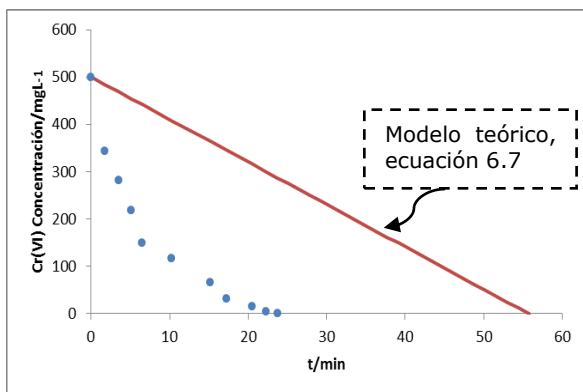


Figura 6.1. Comparación teórica y experimental de la reducción de Cr(VI) para una concentración inicial de 500 mgL⁻¹, los puntos representan los datos experimentales, (Barrera y col., 2003).

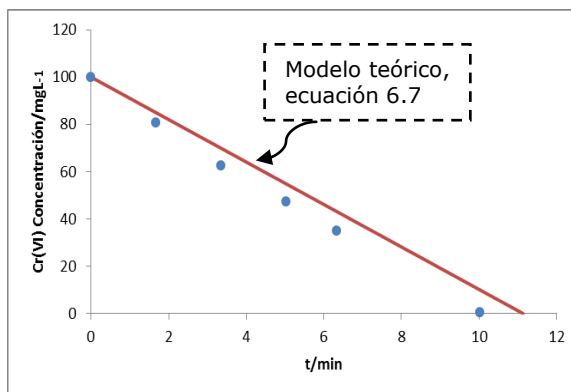
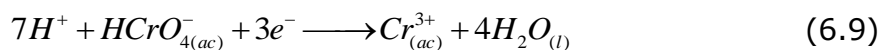


Figura 6.2 Comparación teórica y experimental de la reducción de Cr(VI) para una concentración inicial de 100 mgL⁻¹, los puntos representan los datos experimentales (Barrera y col., 2003).

De esta manera podemos decir que las reacciones I, II, III, IV de la Figura 6.3 van a tener lugar durante el proceso de reducción del cromo hexavalente de acuerdo a la concentración inicial de Cr(VI), por lo tanto las reacciones adicionales de reducción de Cr(VI) en el cátodo se representan con la Ecuación (6.8) y la Ecuación (6.9):



Rodríguez y col. (2009) estudiaron el proceso electroquímico para la remoción del contaminante disuelto en el agua. Para el caso presentado en este estudio, el Cr(VI) es reducido a Cr(III) por medio de una reacción Redox, en donde una densidad de corriente eléctrica es suministrada a un ánodo de hierro (Fe(s)) con el fin de acelerar la liberación de iones Fe(II), los cuales reaccionan con los iones Cr(VI) y de esa manera se logra reducir el estado de oxidación del cromo. Las condiciones de reacción utilizadas fueron: volumen de 170 L para cada reactor, densidad de corriente eléctrica de 190 Am⁻² y concentración a la entrada de 500 mgL⁻¹. Al resolver el sistema propuesto obtuvieron una concentración de 205.3 mgL⁻¹ en el estado estacionario a la salida del primer

reactor. En la Figura 6.3 se muestran de manera esquemática las posibles reacciones que tienen lugar dentro de los reactores.

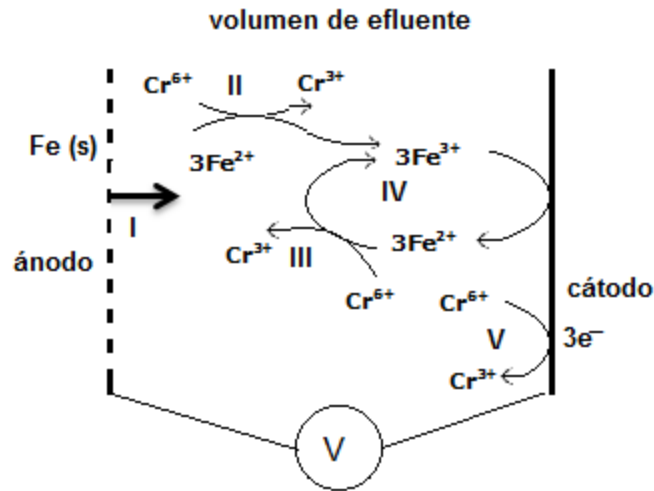


Figura 6.3 Diagrama de la reacción de reducción de Cr (VI) durante el proceso electroquímico (Rodríguez y col., 2009).

El modelo cinético de orden variable propuesto por Rodríguez y col. (2009), se ajustó a los datos experimentales mediante la Ecuación (6.10):

$$r_{Cr(VI)} = -\frac{K_1 Cr(VI)}{1 + K_2 Cr(VI)} \quad (6.10)$$

Se realizó un balance de masa con reacción química en cada reactor electroquímico como se presenta en la Ecuación (6.11), Ecuación (6.12) y Ecuación (6.13).

Reactor 1:

$$\frac{d}{dt} Cr(VI)_1 = \frac{Q_f}{V} Cr(VI)_0 - \frac{Q_f}{V} Cr(VI)_1 - \frac{K_1 Cr(VI)_1}{1 + K_2 Cr(VI)_1} \quad (6.11)$$

Reactor 2

$$\frac{d}{dt} Cr(VI)_2 = \frac{Q_f}{V} Cr(VI)_1 - \frac{Q_f}{V} Cr(VI)_2 - \frac{K_1 Cr(VI)_2}{1 + K_2 Cr(VI)_2} \quad (6.12)$$

Reactor 3:

$$\frac{d}{dt} Cr(VI)_3 = \frac{Q_f}{V} Cr(VI)_2 - \frac{Q_f}{V} Cr(VI)_3 - \frac{K_1 Cr(VI)_3}{1 + K_2 Cr(VI)_3}$$

(6.13)

Dónde:

I =densidad de corriente (A/m^2)

Q_f =caudal de efluente (L/min)

V =volumen de cada reactor (V)

$Cr(VI)_0$ =concentración de Cr (VI) inicial (mg/L)

$Cr(VI)_1$ =concentración de Cr (VI) a la salida del reactor 1 (mg/L)

$Cr(VI)_2$ =concentración de Cr (VI) a la salida del reactor 2 (mg/L)

$Cr(VI)_3$ =concentración de Cr (VI) a la salida del reactor 3 (mg/L)

$K_1 (\min^{-1})$ y $K_2 (L/mg)$ son constantes cinéticas y se relacionan con la densidad de corriente eléctrica como se presenta en la Ecuación (6.14) y Ecuación (6.15)

$$K_1 = ae^{0.001I}, \text{ donde } a = 0.7486 \quad (6.14)$$

$$K_2 = be^{-0.003I}, \text{ donde } b = 0.1772 \quad (6.15)$$

El caso de estudio presentado por Rodríguez y col. (2009) consiste de un sistema de tres reactores continuos conectados en serie, como se muestra en la Figura 6.4, donde se presenta la configuración del sistema de remoción con las especificaciones y resultados obtenidos al resolver el modelo dado por las Ecuaciones (6.11), (6.12) y (6.13).

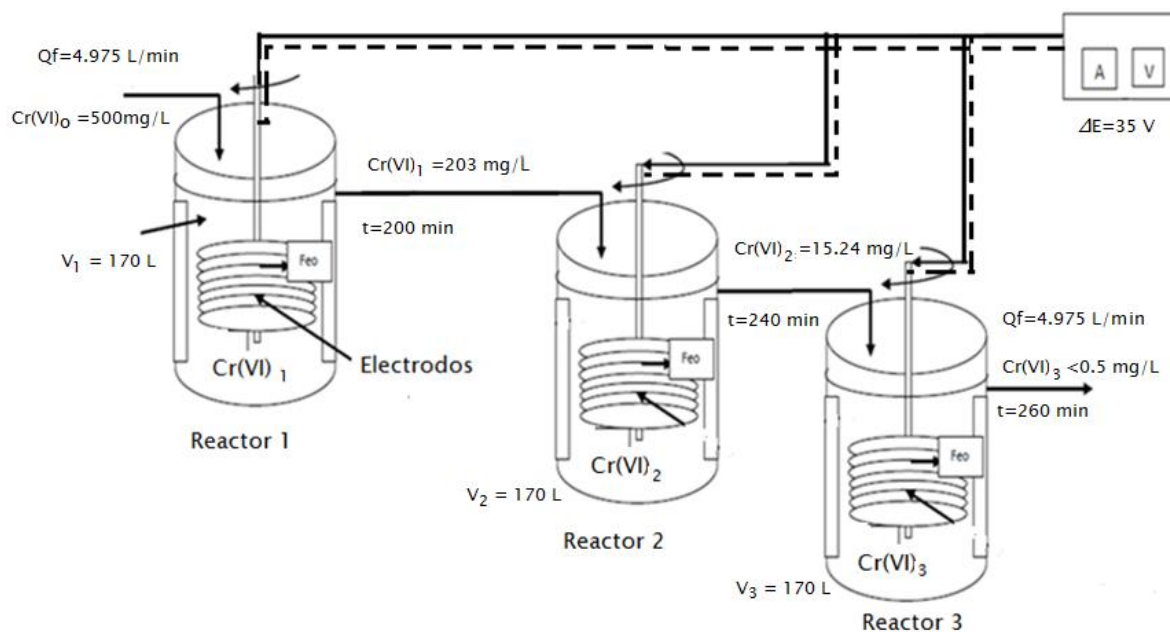


Figura 6.4 Sistema de tres reactores conectados en serie para la remoción de Cr(VI) con los resultados obtenidos por (Rodríguez y col., 2008).

7. Metodología

7.1 Análisis paramétrico

En este trabajo se utilizó el modelo matemático de Rodríguez y col. (2009) para realizar la simulación del proceso de remoción de Cr(VI) usando como parámetros de análisis, el volumen del reactor V , en un intervalo de 150 a 800 L y la densidad de corriente eléctrica I , en un intervalo de 0 a 500 A/m². Este modelo es un balance de flujo másico, el cual contiene un término de entrada, uno de salida, el término de consumo y el de acumulación como se presenta en la Ecuación (7.5). En el término de consumo, se sustituye el modelo cinético de orden variable presentado en la Ecuación (7.1), donde ambas constantes están en función de la densidad de corriente eléctrica.

$$r_{Cr(VI)} = -\frac{K_1 Cr(VI)}{1 + K_2 Cr(VI)} = -\frac{0.7486e^{0.001I} Cr(VI)}{1 + 0.1772e^{-0.003I} Cr(VI)} \quad (0.1)$$

Las constantes cinéticas en función de la densidad de corriente eléctrica están dadas por la Ecuación (7.2) y la Ecuación (7.3):

$$K_1 = 0.7486e^{0.001I} \quad (0.2)$$

$$K_2 = 0.1772e^{-0.003I} \quad (7.3)$$

Los términos de entrada y salida dependen del flujo volumétrico (Q_f) así como del volumen V del reactor y se considera un estado estacionario como se muestra en la Ecuación (7.4):

$$0 = \frac{Q_f}{V} Cr(VI)_0 - \frac{Q_f}{V} Cr(VI) - \frac{0.7486e^{0.001I} Cr(VI)}{1 + 0.1772e^{-0.003I} Cr(VI)} \quad (7.4)$$

El modelo matemático presentado en la Ecuación (7.4) se resolvió para obtener las concentraciones respectivas del análisis paramétrico y se utilizó un flujo volumétrico (Q_f) igual al utilizado por Rodríguez y col. (2008) de 4.975 Lmin^{-1} .

7.1.1 Resultados

Los resultados obtenidos de la simulación, se resumen en la Figura 7.1, donde se presenta la concentración de cromo en función del volumen del reactor y de la densidad de corriente eléctrica. A medida que aumentan los parámetros de volumen (V) y densidad de corriente eléctrica (I), la concentración de Cr(VI) a la salida del reactor disminuye considerablemente, aunque la zona de la gráfica en la Figura 7.1 donde la sabana se mantiene prácticamente constante, el aumento de la densidad de corriente eléctrica no es práctico. Por otro lado el punto negro sobre el gráfico representa el trabajo realizado por Rodríguez y col. (2008).

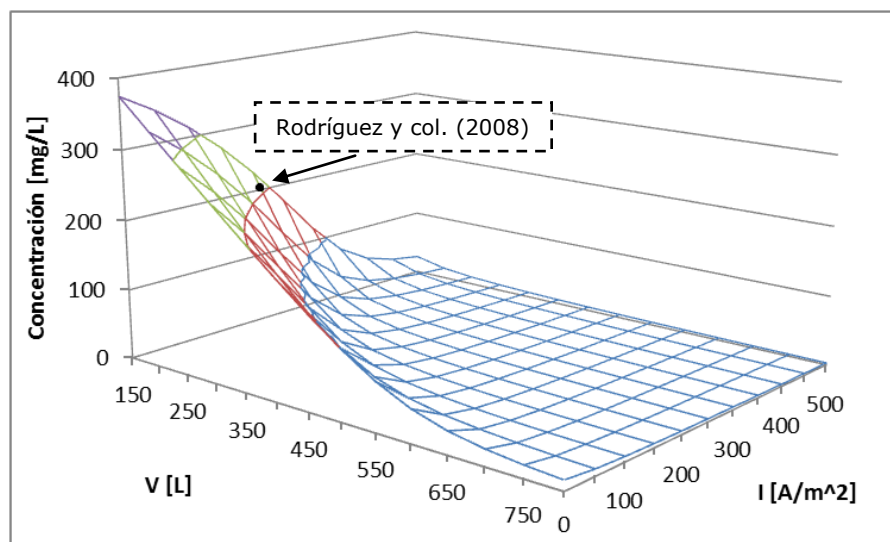


Figura 7.1 Concentración de Cr(VI) a la salida del reactor en función del volumen en un intervalo de 150 a 800 L, densidad de corriente eléctrica de 0 a 500 A/m^2 y $Q_f=4.975 \text{ Lmin}^{-1}$.

Se pueden comparar los resultados obtenidos bajo las condiciones de reacción de Rodríguez y col. (2008) con alguna otra condición de acuerdo a los

resultados obtenidos en la Figura 7.1 en estado transitorio, según la Ecuación (7.5).

$$\frac{d}{dt}Cr(VI) = \frac{Q_f}{V}Cr(VI)_0 - \frac{Q_f}{V}Cr(VI) - \frac{0.7486e^{0.001I}Cr(VI)}{1 + 0.1772e^{-0.003I}Cr(VI)} \quad (7.5)$$

En la Figura 7.2 y Figura 7.3 se comparan los resultados obtenidos al variar las condiciones de reacción de Rodríguez et al. (2008) con un caso presentado en la simulación de la Figura 7.1 y se utilizó un flujo volumétrico (Q_f) igual de 4.975 Lmin^{-1} , la concentración inicial es $Cr(VI)_0 = 500 \text{ mgL}^{-1}$. La condición inicial para el modelo de la Ecuación (7.5) es: en $t=0$, la $Cr(VI)=Cr(VI)_0$.

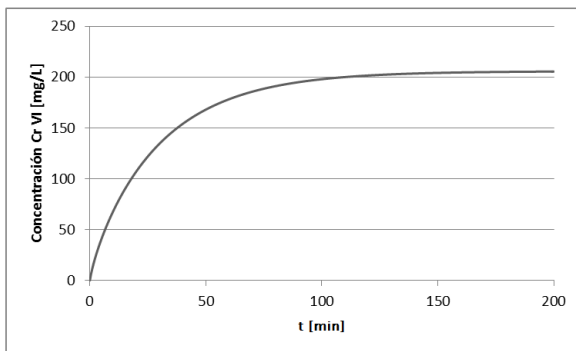


Figura 7.2 Perfil de concentración de Cr(VI) en estado transitorio a las condiciones presentadas por Rodríguez et al. (2008), de $I=190 \text{ A/m}^2$ y $V=170 \text{ L}$.

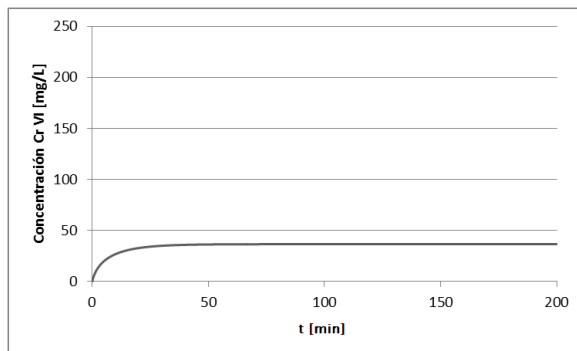


Figura 7.3 Perfil de concentración de Cr(VI) en estado transitorio a las condiciones presentadas en la simulación, $I=270 \text{ A/m}^2$ y $V=250 \text{ L}$.

En la Figura 7.2 se observa que el estado estacionario se alcanza aproximadamente a los 150 min, con una concentración de $Cr(VI)=205 \text{ mg/L}$, mientras que en la Figura 7.3 el estado estacionario se alcanza aproximadamente a los 50 min, con una concentración de $Cr(VI)=36.5 \text{ mg/L}$. Estos resultados muestran claramente que se puede reducir una mayor cantidad de Cr(VI) variando suavemente los parámetros de volumen del reactor y de densidad de corriente eléctrica.

De esta manera en la Figura 7.4, se obtienen nuevas condiciones de operación para el reactor 1, donde se puede observar de manera clara una mayor

remoción de Cr(VI). La condición inicial para el modelo de la Ecuación (7.5) es: en $t=0$, la $\text{Cr(VI)} = \text{Cr(VI)}_0$.

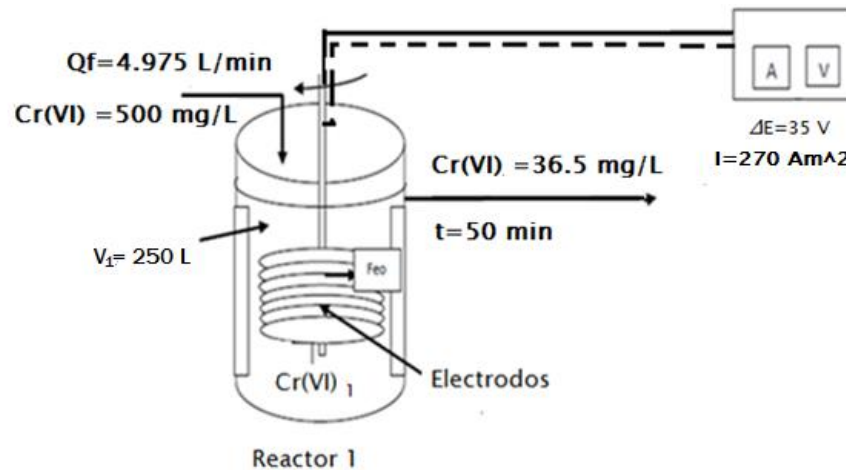


Figura 7.4 Sistema de remoción de Cr(VI) usando condiciones de operación distintas a las utilizadas por Rodríguez y col. (2008).

7.2 Función objetivo

Se ha mencionado anteriormente la necesidad de utilizar una función de costos para el modelo de PNL, que tome en cuenta no solo los flujos que pasan a través de las unidades de tratamiento, sino que también tome en cuenta la energía eléctrica consumida en el proceso electroquímico y el costo de capital de cada reactor. Para realizar dicha tarea se han obtenido de la literatura las expresiones matemáticas necesarias para calcular el costo de un reactor en función de su volumen, y el costo de la energía eléctrica consumida durante el proceso electrolítico en función de la densidad de corriente eléctrica, de tal manera que dichas variables puedan ser integradas en la función objetivo para su posterior optimización.

7.2.1 Volumen del reactor

Los costos de los reactores utilizados en cada una de las unidades de tratamiento pueden ser calculados usando la Ecuación (7.6) (Brambila, 2013).

$$C_e^k = a + bV_k^n \quad (7.6)$$

Dónde:

C_e^k = Costo del equipo en acero al carbón en dólares (US \$).

a, b = Coeficientes de costo.

V_k = Volumen del equipo (m^3).

n = Exponente del costo del equipo.

$k \in K = \{1, 2, 3\}$ Es el conjunto de unidades de tratamiento o reactores electroquímicos (UT_k).

En la Tabla 7.1 se reportan las constantes que se usan para la Ecuación 7.6 para la estimación del costo del reactor.

Tabla 7.1 Constantes para estimar el costo de un reactor, Brambila (2013).

Equipo	Unidades	Tamaño		a	B	n
		Máximo	Mínimo			
Reactor						
Enchquetado con agitación	Volumen (m3)	0.5	100	14000	15400	0.7

El factor de material (fm) es la relación entre el costo del equipo en la aleación de construcción y el costo del equipo construido en acero al carbón de acuerdo a la Ecuación (7.7):

$$fm = \frac{C_a^k}{C_e^k} \quad (7.7)$$

Reacomodando la Ecuación (7.7) y dividiendo entre los periodos de amortización T , se obtiene la Ecuación (7.8)

$$C_a^k = \frac{fmC_e^k}{T} \quad (7.8)$$

Dónde:

C_a^k = Costo del equipo en acero inoxidable 304, en dólares estadounidenses por año (US \$/año).

fm = 1.30 (para el equipo en acero inoxidable 304).

T = 20 años (amortización del equipo).

Al sustituir la Ecuación (7.6) en la Ecuación (7.8) se obtiene una nueva expresión para el costo de capital de un reactor electroquímico en función del volumen V_k . El volumen V_k de la Ecuación (7.9) debe estar en unidades de metros cúbicos (m^3) de acuerdo a la Tabla 7.1, por lo cual se realiza una conversión de unidades de litros (L) a metros m^3 (recordando, $1 m^3 = 1000 L$), puesto que en el sistema de tratamiento presentado por Rodríguez y col. (2008) el volumen de los reactores electroquímicos se utiliza en L:

$$C_a^k = \left(\frac{fm}{T} \right) \left[a + b \left(\frac{V_k}{1000} \right)^n \right] \quad (7.9)$$

7.2.2 Densidad de corriente eléctrica

Como se muestra en la Figura 7.5 la corriente eléctrica (i) mostró un comportamiento lineal con respecto al potencial aplicado (E), de acuerdo a los experimentos realizados por Rodríguez y col. (2008), de esta manera se logró mantener una densidad de corriente eléctrica (I) necesaria para realizar los experimentos de remoción de Cr(VI) en los reactores electroquímicos.

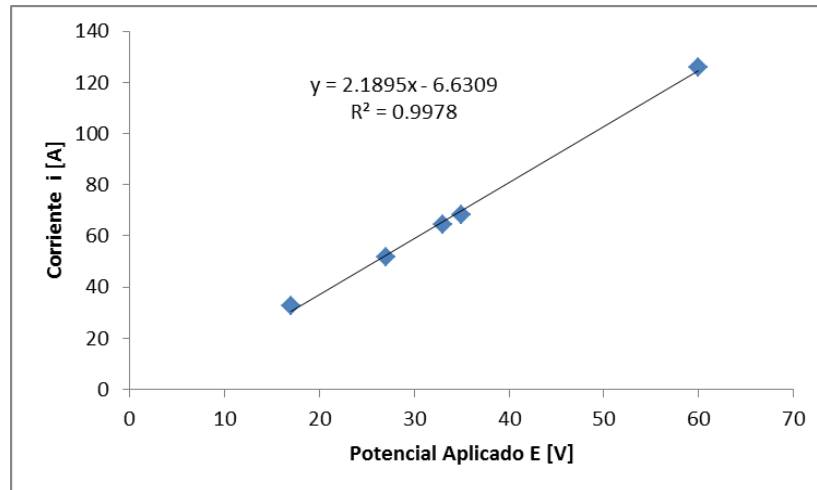


Figura 7.5 Corriente eléctrica i (A) en función del potencial E (V) aplicado al proceso electrolítico.

Con la función lineal ajustada a los datos de la Figura 7.5, se obtuvo una relación para el potencial aplicado al proceso electroquímico como se muestra en la Ecuación (7.10) para cada uno de los reactores:

$$ArI_k = 2.1895E_k - 6.6309 \quad k \in K = \{1, 2, 3\} \quad (7.10)$$

El coeficiente Ar que multiplica a la densidad de corriente eléctrica (I) es el área anódica y al ser multiplicada por la densidad de corriente eléctrica I_k se obtiene la corriente eléctrica i_k . El consumo de energía fue calculado con la Ecuación (7.11) obtenida de Chen y col. (2002). La Ecuación (7.11) determinan el costo en dólares por año (US \$/año) del consumo de energía eléctrica para cada uno de los reactores electroquímicos considerados:

$$CU_k = 0.31536E_k I_k \quad k \in K = \{1, 2, 3\} \quad (7.11)$$

Las unidades de CU_k están en US \$/año. El costo de 1 kWh se asume de 0.1 US \$ de acuerdo a Barrera y col. (2003). En el Apéndice 2 se presenta el desarrollo para obtener la Ecuación (7.11).

7.2.3 Flujos de agua en la unidad de tratamiento

Los flujos volumétricos que pasan a través de cada uno de los reactores electroquímicos tienen unidades de L/min, por otro lado en la Tabla 2 se presenta un factor de costo por unidad de volumen tratada (US \$/m³). Lo anterior sugiere que los flujos sean transformados a m³/año y de esa manera obtener unidades de dólares por año (US \$/año), Barrera y col. (2003).

Tabla 7.2 Costo del tratamiento electroquímico de 1 m³ de agua residual contaminada con una concentración inicial de Cr (VI)=500 mg/L, Barrera y col (2003).

Concepto	Costo (US \$/m ³)
	Electroquímico (modo continuo)
pH inicial (pH 2)	0.15
Energía requerida para el bombeo de la solución a través del reactor.	0.05
Energía de agitación	0.02
Base administrada para el pH	0.3
Polimero adicionado	0.04
Descarga de lodos	0.05
Transporte de lodos	0.44
Vertedero de lodos	0.70
Total	1.75

El factor de costo de tratamiento utilizado es 1.75 US \$/m³ como sugiere la Tabla 7.2. En el Apéndice 3 se muestra un desarrollo detallado de la Ecuación (7.12).

$$Ct_k = \frac{919.8}{c_{ref}} t_k c_{in_k} \quad k \in K = \{1, 2, 3\} \quad (7.12)$$

De esta manera se obtiene una función objetivo en unidades de dólares por año (US \$/año).

Las expresiones matemáticas anteriores calculan el costo de capital del volumen del reactor V_k , el costo del consumo eléctrico I_k y el costo del tratamiento del flujo en los reactores t_k . La función objetivo está en el sentido de minimización dado que es una función de costos y se organiza colocando primero los costos de capital y después los costos de operación como se muestra a continuación:

$$\text{Minimizar } f(X) = \text{Costos de Capital} + \text{Costos de Operación} \quad (7.13)$$

Siendo $X = V_k, t_k, I_k \quad k \in K = \{1, 2, 3\}$.

7.2.4 Costos de capital

Los costos de capital (CC) están referidos a la inversión necesaria para llevar a cabo el diseño, la construcción y la instalación de una planta de producción, así como el costo de todas las modificaciones que es necesario realizar en el sitio que se construirá. Por lo tanto el costo del reactor forma parte de los costos de capital.

$$CC_k = \left(\frac{fm}{T} \right) \left[a + b \left(\frac{V_k}{1000} \right)^n \right] \quad k \in K = \{1, 2, 3\} \quad (7.14)$$

7.2.5 Costos de operación

Los costos de operación (CO) también llamados costos de producción, están en función de la tasa de producción de la planta e incluyen rubros como materias primas, servicios, combustibles y todos aquellos materiales que se consumen durante la operación de la planta. De tal manera que el consumo eléctrico y el

costo asociado al tratamiento de un flujo volumétrico pertenecen a los costos de operación.

$$CO_k = 0.31536E_k I_k + \frac{919.8}{cref} t_k cin_k \quad k \in K = \{1, 2, 3\} \quad (7.15)$$

Al sumar los CC_k y los CO_k en la función objetivo, se obtiene una expresión que cuantifica el CAT para el proceso de tratamiento de Cr(VI) como se presenta en la Ecuación (7.16), para cuando $k, k \in K = \{1, 2, 3\}$:

$$\begin{aligned} \text{Minimizar } f(X) = & \left(\frac{fm}{T} \right) \left[a + b \left(\frac{V_1}{1000} \right)^n \right] + \left(\frac{fm}{T} \right) \left[a + b \left(\frac{V_2}{1000} \right)^n \right] + \left(\frac{fm}{T} \right) \left[a + b \left(\frac{V_3}{1000} \right)^n \right] \\ & + 0.31536use(E_1 I_1 + E_2 I_2 + E_3 I_3) + \frac{919.8}{cref} (cin_1 t_1 + cin_2 t_2 + cin_3 t_3) \end{aligned} \quad (7.16)$$

7.2.6 Análisis paramétrico de la función objetivo

A continuación se realiza un análisis paramétrico de la función objetivo, dicho análisis nos indicará que variables son más sensibles a los cambios.

7.2.7 Costos del volumen de reacción

El volumen del reactor se clasifica dentro de los CC. En la Figura 7.6 podemos observar que el costo de la capacidad volumétrica del reactor aumenta conforme el volumen es mayor.

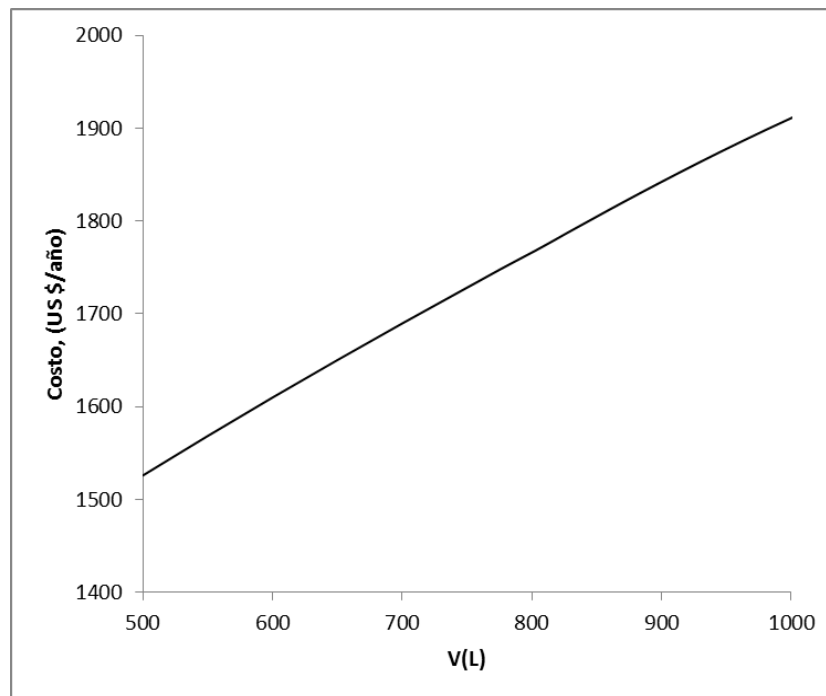


Figura 7.6 Variación de los costos de capital (US \$/año) con respecto al volumen del reactor (L).

7.2.8 Costos de consumo eléctrico

El costo de la energía eléctrica para el proceso electrolítico muestra un cambio creciente conforme la densidad de corriente eléctrica aumenta. En la Figura 7.7 se observa que el costo aumenta de manera parabólica conforme aumenta la densidad de corriente eléctrica y que está muy por encima de los costos del reactor (CC).

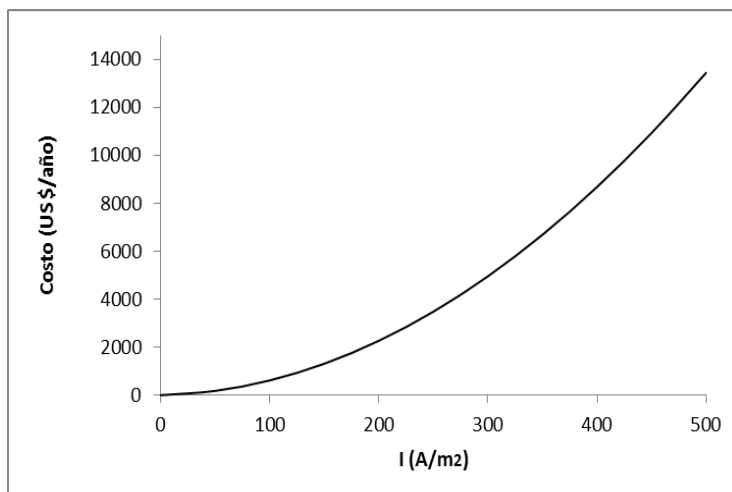


Figura 7.7 Variación de los costos de operación (US \$/año) con respecto a la densidad de corriente eléctrica (A/m^2).

7.2.9 Costos de tratamiento del flujo

En la Figura 7.8 se muestra el costo de operación en función del flujo volumétrico tratado, se observa que los costos de tratamiento del flujo volumétrico aumentan proporcionalmente cuando aumenta el flujo en las unidades de tratamiento y es considerablemente mayor a los costos del energía eléctrica y de volumen del reactor.

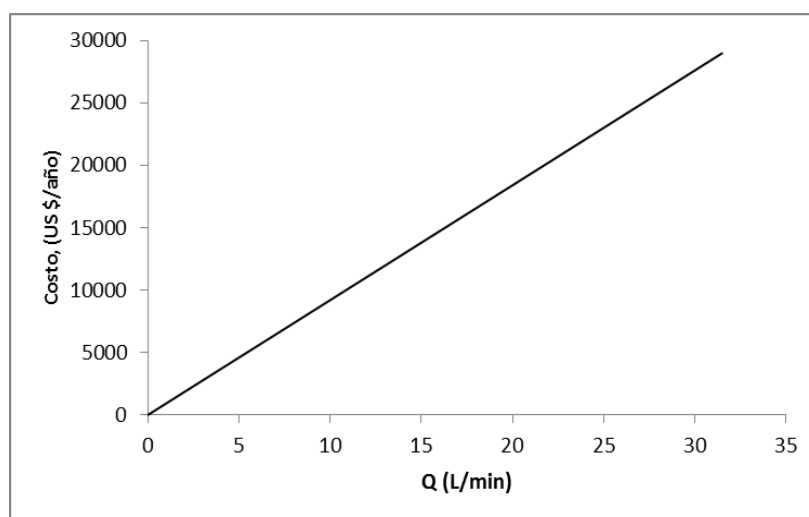


Figura 7.8 Variación de los costos de operación (US \$/año) con respecto al flujo en el reactor (L/min).

En este apartado se desarrolló una función objetivo de costo anual total (CAT) (US \$/año) que toma en cuenta las variables de consumo eléctrico, volumen del reactor y el flujo volumétrico tratado en el reactor electroquímico continuo, lo cual es de suma importancia puesto que forman parte de los costos en el proceso de tratamiento. Al introducir la Ecuación (7.16) a un modelo de programación matemática, se pueden obtener las condiciones óptimas a las que deben de operar las variables de decisión durante el proceso de remoción de Cr(VI).

La Figura 7.6 muestra que el tamaño del reactor no presenta grandes cambios en su costo para el rango de volumen utilizado de 500 a 800 L. En la Figura 7.7 el costo en el consumo de energía eléctrica aumenta considerablemente al utilizar mayor potencial eléctrico, finalmente la Figura 7.8 muestra que mientras mayor flujo es tratado en los reactores electroquímicos el costo aumenta proporcionalmente muy por encima de las variables de volumen de reacción y densidad de corriente eléctrica, de tal manera que se podría esperar que el modelo de programación no lineal mostrará mayor tendencia a minimizar el flujo de tratamiento en cada reactor después tendrá prioridad el consumo eléctrico y finalmente en el volumen del reactor.

7.3 Superestructura básica

Para el diseño de red óptima de tratamiento selectivo de efluentes se usó la superestructura presentada por Hernández-Suárez (2004), la cual toma en cuenta tres unidades de tratamiento y n corrientes efluentes. Las interconexiones de la superestructura en la Figura 7.9, representa de manera general todas las alternativas consideradas para el diseño de red.

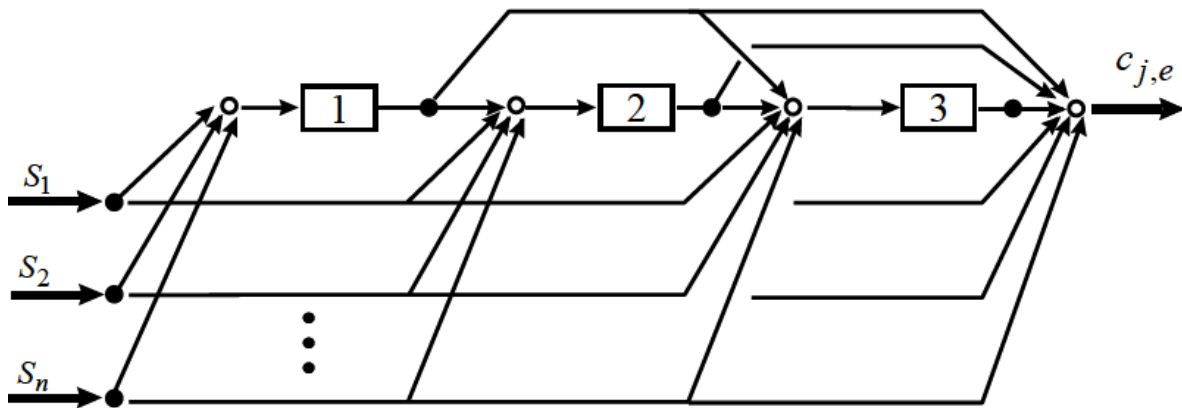


Figura 7.9 Una superestructura básica de red para el diseño de sistemas distribuidos de tratamiento de efluentes, que involucra tres unidades de tratamiento.

A partir de la Figura 7.9 se desarrolla una superestructura para el caso en el que se utilizan cinco flujos de corrientes efluentes con sus respectivas concentraciones de Cr(VI) y un límite ambiental para descarga de efluentes como se presenta más adelante.

7.4 Diseño de red de tratamiento de efluentes

La formulación del modelo PNL para la optimización de redes de tratamiento selectivo de efluentes se realiza mediante el uso explícito de flujos volumétricos y flujos totales de efluentes, remoción en las unidades de tratamiento, balances de masa de contaminantes en nodos mezcladores y divisores, y unidades de tratamiento, que exhiben la presencia de términos bilineales. Se supone lo siguiente:

- El flujo volumétrico del contaminante j , $j \in J$ en la corriente de salida de la unidad de tratamiento k , $k \in K$ puede ser expresado como una relación no lineal del flujo volumétrico del contaminante de la corriente de entrada, así como de una tasa variable de remoción R_j^k , $j \in J$, $k \in K$.

- Es baja la concentración de contaminante j , $j \in J$ en las corrientes tratadas t_k , $k \in K$, por lo que el flujo total de la corriente no cambia en la unidad de tratamiento.
- El objetivo incluye el desarrollo de un diseño de red de tratamiento de efluentes, que implican la selección de flujos y composiciones de las corrientes de alimentación a los reactores al optimizar una función objetivo.
- Se supone que las variables de flujo tratado t_k , $k \in K$, densidad de corriente eléctrica I_k , $k \in K$ y volumen del reactor V_k , $k \in K$, determinan los costos de capital y de operación. En el diseño final, la topología y las condiciones operacionales de la red de tratamiento de efluentes permitirán la remoción requerida de contaminantes al mínimo costo.

7.5 Enunciado del caso de estudio.

En este trabajo se propone un modelo de programación no lineal (NLP) para la remoción electroquímica de cromo hexavalente (RECrVI) de corrientes de aguas residuales. Se plantea una configuración de superestructura básica de tratamiento de efluentes, compuesta de tres unidades de tratamiento sin recirculaciones UT_k , $k \in K = \{1, 2, 3\}$ que representan tres reactores electroquímicos continuos conectados en serie. La Tabla 7.3 proporciona los flujos de las corrientes efluentes S_i , $i \in I$, la concentración del contaminante $C_{i,j}$, $i \in I$, $j \in J$ en cada una de las corrientes efluentes y la carga másica del contaminante en cada corriente efluente $m_{i,j}$, $i \in I$, $j \in J$. La concentración ambiental límite especificada por la legislación para la descarga del Cr(VI) hacia el medio ambiente $c_{j,e}^U$, es igual a 0.5 mg/L.

Tabla 7.3 Información de efluentes a tratar en el caso de estudio.

I	S_i (L/min)	$C_{i,j}$ (mg/L)	$m_{i,j}=S_{i,j}C_{i,j}\times 10^{-3}$ (g/min)
1	10	500	5
2	8	350	2.8
3	6	200	1.2
4	4.5	170	0.765
5	3	100	0.3
$m_j = \sum m_{i,j}$			10.065

Para la remoción del contaminante se cuenta con una tecnología que opera con una tasa de remoción variable del contaminante R_j^k , tal como se ilustra en la Figura 7.10.

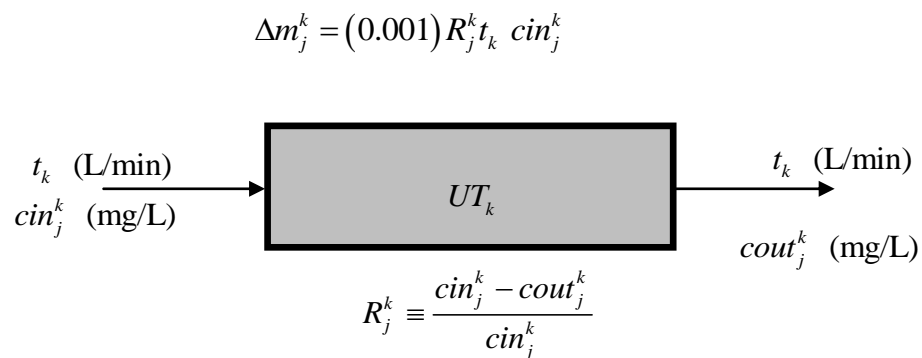


Figura 7.10 Especificación de la planta de tratamiento de efluentes.

La superestructura básica desarrollada a partir de la Figura 7.9 para el tratamiento selectivo de efluentes se muestra en la Figura 7.11. Incluye divisores, mezcladores, unidades de tratamiento, interconexiones y la notación utilizada para el modelo RECrVI. La función objetivo del modelo RECrVI minimiza el costo anual total (CAT) del sistema de tratamiento. El modelo no lineal desarrollado puede ser utilizado para obtener un diseño de red de remoción óptima. La versatilidad y uso del modelo propuesto se muestran con la solución del caso de estudio descrito anteriormente.

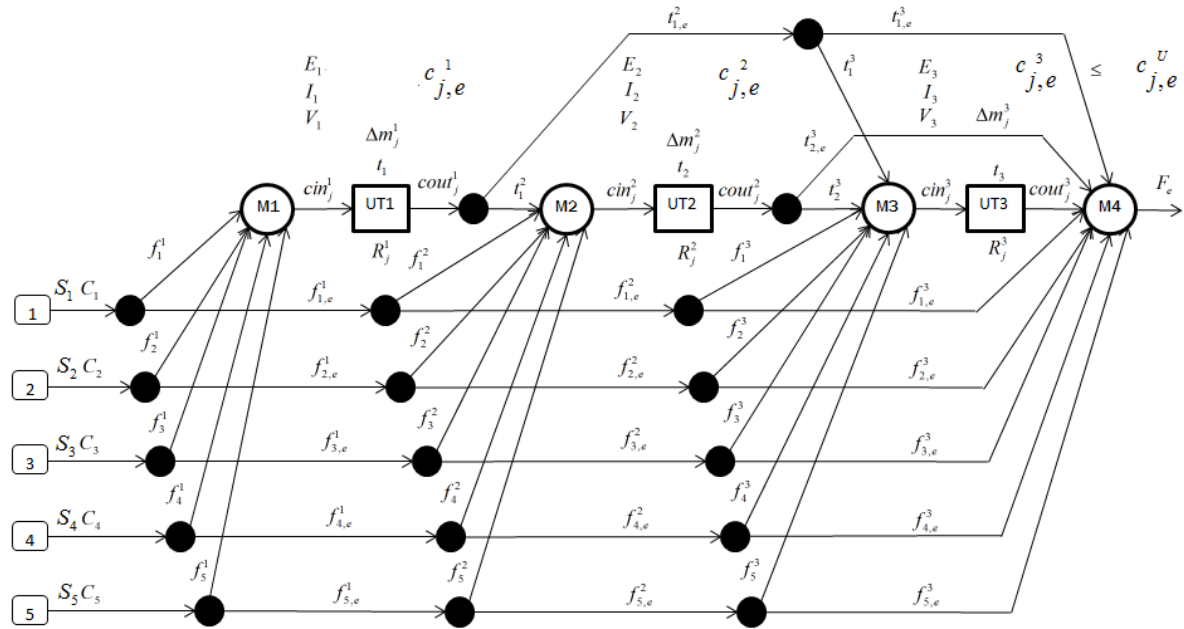


Figura 7.11 Superestructura básica de tratamiento para la remoción de CrVI.

7.6 Modelo de programación matemática

Se desarrolló un modelo de programación no lineal para el diseño óptimo de una red con base en la superestructura básica que se ilustra en la Figura 7.11, donde el objetivo es minimizar el costo anual total, ajustando las variables t_k , $k \in K = \{1, 2, 3\}$, el volumen de las unidades de tratamiento V_k , $k \in K = \{1, 2, 3\}$ y la densidad de corriente eléctrica I_k , $k \in K = \{1, 2, 3\}$. Para el diseño se ha supuesto que no hay pérdida de flujo de agua durante el proceso de tratamiento de efluentes. Las corrientes efluentes que entran al sistema de tratamiento son conocidas y están especificadas en la Tabla 7.3. Los valores óptimos de las variables de flujo y concentración desconocida en la superestructura básica de la Figura 7.11 determinan el diseño de la red de tratamiento particular. La tasa de remoción R_j^k , $k \in K = \{1, 2, 3\}$; $j \in J = \{1\}$ en cada unidad de tratamiento es variable y dependiente de V_k , t_k , y I_k , $k \in K = \{1, 2, 3\}$.

Modelo de programación no lineal propuesto.

Modelo de Optimización RECrVI

Notación:

UT_k = Unidad de tratamiento $k \in K = \{1, 2, 3\}$.

M_1 = Mezclador 1.

M_2 = Mezclador 2.

M_3 = Mezclador 3.

M_4 = Mezclador 4.

Índices

i = Corriente efluente

j = Contaminante en una corriente

k = Unidad de tratamiento

e = Punto de descarga

l = Corrientes que pasan de una unidad de tratamiento a otra

Conjuntos

$I = \{i : i\}$ Corriente efluente

$J = \{j : j\}$ Contaminante

$K = \{k : k\}$ Unidad de tratamiento

Parámetros.

S_i = flujo volumétrico de corriente efluente (L/min)

$C_{i,j}$ = concentración de contaminante en una corriente efluente (mg/L)

$c_{j,e}^U$ = concentración máxima de contaminante permitida en el punto de descarga (mg/L)

cin_j^L = cota inferior de contaminante a la entrada en cada UT_k (mg/L)

I^L = densidad de corriente mínima (A/m^2)

V^L = volumen de reacción mínimo (L)

I^U = densidad de corriente máximo (A/m^2)

V^U = volumen de reacción máximo (L)

a, b, n, fm = parámetros de costo de capital de los reactores electroquímicos.

Ar, p, q = especificaciones para el potencial eléctrico de la UT_k .

Δm_j^U = flujo másico total de contaminante que ingresa al sistema de tratamiento.

$$\Delta m_j^U = \sum_{i \in I} S_i C_{i,j}; j \in J \quad (P1)$$

use = factor de uso para el potencial eléctrico de la UT_k

c_{ref} = concentración de referencia para el factor de costo del reactor.

F_e = flujo volumétrico total de efluentes en el punto de descarga (L/min).

$$F_e = \sum_{i \in I} S_i \quad (P2)$$

Variables Positivas continuas.

f_i^k = flujo al mezclador que precede una unidad de tratamiento (L/min)

$f_{i,e}^k$ = flujo desviado al punto de descarga (L/min)

t_k = flujo a través de una unidad de tratamiento (L/min)

t_l^k = flujo entre unidades de tratamiento (L/min)

$t_{l,e}^k$ = flujo de la unidad de tratamiento al punto de descarga (L/min)

cin_j^k = concentración de contaminante a la entrada de una unidad de tratamiento (mg/L)

$cout_j^k$ = concentración de contaminante a la salida de una unidad de tratamiento (mg/L)

Δm_j^k = carga másica de contaminante a remover en una unidad de tratamiento (g/min)

$c_{j,e}^k$ = concentración alcanzada en cada sección de tratamiento (mg/L)

R_j^k = tasa de remoción de contaminante

I_k = densidad de corriente eléctrica en una unidad de tratamiento (A/m²)

E_k = Potencial eléctrico en una unidad de tratamiento (V)

V_k = Volumen de reacción de una unidad de tratamiento (L)

Función objetivo.

$$\text{Minimizar } f(X) = \frac{919.8}{cref} \sum_{k \in K} t_k cin_k + \left(\frac{fm}{T} \right) \sum_{k \in K} \left[a + b \left(\frac{V_k}{1000} \right)^n \right] + 0.31536 use \sum_{k \in K} E_k I_k \quad (M1)$$

Restricciones del diseño.

Balances de agua en los divisores iniciales de la red:

$$S_i = f_i^1 + f_{i,e}^1 \quad i \in I \quad (M2)$$

Balance de agua en los divisores posteriores a la UT_k

$$t_{l,e}^k = t_l^{k+1} + t_{l,e}^{k+1} \quad k \in K; l \in K; l < k \quad (M3)$$

$$t_l^k = t_l^k + t_{l,e}^k \quad k \in K; l < k \quad (M4)$$

$$f_{i,e}^k = f_i^{k+1} + f_{i,e}^{k+1} \quad i \in I; k \in K \quad (M5)$$

Balance de agua en los mezcladores M_k que preceden a cada UT_k :

$$\sum_{i \in I} f_i^k + \sum_{\substack{l \in K \\ l < k}} t_l^k = t_k \quad k \in K \quad (M6)$$

Balance de agua en un punto hipotético inmediatamente posterior a la UT_1 :

$$\sum_{i \in I} f_{i,e}^k + \sum_{\substack{l \in K \\ l < k}} t_{l,e}^k + t_k = F_k \quad k \in K \quad (M7)$$

Balance de contaminante en UT_3 :

$$F_k c_{j,e}^U = \sum_{i \in I} f_{i,e}^3 C_{i,j} + \sum_{\substack{l \in K \\ l < k}} t_{l,e}^3 \text{cout}_j^l + (1 - R_j^3) \left(\sum_{i \in I} f_i^3 C_{i,j} + \sum_{\substack{l \in K \\ l < k}} t_l^3 \text{cout}_j^l \right) \quad j \in J \quad (M8)$$

Carga másica de contaminante a remover en las UT_k :

$$\Delta m_j^k = R_j^k t_k cin_j^k (0.001) \quad j \in J; k \in K \quad (M9)$$

Concentración de contaminante en un punto hipotético inmediatamente posterior a cada UT_k :

$$F_k c_{j,e}^k = t_k cout_j^k + \sum_{i \in I} f_{i,e}^k C_{i,j} + \sum_{\substack{l \in K \\ l < k}} t_{l,e}^k cout_j^l \quad j \in J; k \in K \quad (M10)$$

Concentración de contaminante j en la entrada de la UT_1 :

$$t_k cin_j^k = \sum_{i \in I} f_i^k C_{i,j} + \sum_{\substack{l \in K \\ l < k}} t_l^k cout_j^l \quad j \in J; k \in K \quad (M11)$$

Concentración de contaminante j en la salida de la UT_1 :

$$t_k cout_j^k = (1 - R_j^k) \left(\sum_{i \in I} f_i^k C_{i,j} + \sum_{\substack{l \in K \\ l < k}} t_l^k cout_j^l \right) \quad j \in J; k \in K \quad (M12)$$

Relación variable de remoción de contaminante en cada UT_k

$$R_j^k = \frac{cin_j^k - cout_j^k}{cin_j^k} \quad j \in J; k \in K \quad (M13)$$

Balance de masa en estado estacionario en cada UT_k

$$0 = \frac{t_k}{V_k} (cin_j^k - cout_j^k) - \frac{0.7486e^{0.001I_k} cout_j^k}{1 + 0.1772e^{-0.003I_k} cout_j^k} \quad j \in J; k \in K \quad (M14)$$

Relación del potencial eléctrico con la densidad de corriente eléctrica.

$$ArI_k = pE_k - q \quad k \in K \quad (M15)$$

Algunas cotas razonables para las variables del modelo RECrVI.

$$f_i^k, f_{i,e}^k, t_k, t_l^k, t_{l,e}^k \leq F_e \quad l < k, j \in J, k \in K \quad (M16)$$

$$cin_j^k \leq c_{j,e}^U \quad j \in J, k \in K \quad (M17)$$

$$\Delta m_j^k \leq \Delta m_j^U \quad j \in J, k \in K \quad (M18)$$

$$I^L \leq I_k \leq I^U \quad k \in K \quad (M19)$$

$$V^L \leq V_k \leq V^U \quad k \in K \quad (M20)$$

$$0 \leq R_j^k \leq 1 \quad j \in J, k \in K \quad (M21)$$

8. Análisis y discusión de resultados

El caso de estudio propuesto en la Sección 7.5 junto con el sistema de remoción de Cr(VI) presentado en la Figura 7.11, fue resuelto para diferentes casos de tratamiento de corrientes efluentes. El Caso I se resolvió cuando se obtiene una solución infactible debido a que el sistema de remoción no cumple con la norma ambiental para descarga de efluentes en el punto de descarga. En el Caso II se obtiene una solución factible al obtener una concentración de contaminante muy por abajo a la especificada en la norma. El Caso III se resolvió con el modelo de optimización RECrVI. A continuación se presentan los resultados obtenidos y sus respectivos diseños de red de tratamiento de efluentes.

8.1 Resultados

8.1.1 Caso I

El sistema presentado en la Figura 7.11 junto con la información de la Tabla 7.3 es resuelto bajo las siguientes consideraciones:

- Tratamiento total de las corrientes 1 y 2 en UT_1 y la corriente t_1 generada en dicha unidad es tratada enviando la mitad de flujo a UT_2 y la otra mitad es enviada al punto de descarga.
- Por otro lado, las corrientes 3 y 4 son tratadas en UT_2 y la corriente t_2 que deriva de dicha unidad es tratada enviando la mitad de flujo a UT_3 y la otra mitad del flujo es enviada al punto de descarga.
- Finalmente la corriente 5 es tratada totalmente en UT_3 .
- La configuración para éste tratamiento de corrientes efluentes se realizó de manera arbitraria, obteniendo de esta manera una solución infactible.

En la Tabla 8.1 se reportan los resultados obtenidos y se observa que la concentración en el punto de descarga es 2.476 mg/L lo cual no cumple con la norma ambiental de 0.5 mg/L. El costo total para éste tratamiento es de 52303.433 US\$/año. También se reportan las variables V_k y I_k , los resultados

se mantienen en sus cotas superiores generando un mayor costo para el tratamiento.

Tabla 8.1 Resultados para el ejemplo con solución infactible.

k	1	2	3	Total	Cotas	
					Inferior	Superior
t_k	18	19.5	17.25	54.75		94.5
cin_j^k	433.333	105.877	21.537			
$cout_j^k$	11.066	2.227	0.376			
Δm_j^k	7.601	2.021	0.365	9.987		10.065
$c_{j,e}^k$	78.228	14.064	2.476	>		0.5
R_j^k	0.974	0.979	0.983			
l_k	500	500	498.627		0	500
V_k	800	800	800		150	800
E_k	85.239	85.239	85.013			
CAT US \$/año				52303.433		

8.1.2 Caso II

El sistema presentado en la Figura 7.11 junto con la información de la Tabla 7.3 es resuelto tomando en cuenta las siguientes consideraciones:

- Se realiza un tratamiento centralizado en UT_1 y la corriente t_1 generada en dicha unidad, es tratada totalmente en UT_2 .
- Por otro lado, la corriente t_2 es tratada en UT_3 enviando una fracción de flujo al punto de descarga.
- La configuración para éste tratamiento de corrientes efluentes se realizó de manera arbitraria, obteniendo una solución factible con un máximo costo de tratamiento.

En la Tabla 8.2 se reportan los resultados obtenidos y se observa que la concentración en el punto de descarga es 0.2 mg/L lo cual cumple con la norma ambiental de 0.5 mg/L, pero el tratamiento remueve una mayor cantidad de contaminante al especificado por la norma. El costo total para éste tratamiento es de 53841.12 US\$/año. También se reportan las

variables V_k y I_k , los resultados se mantienen en sus cotas superiores generando un mayor costo para el tratamiento.

Tabla 8.2 Resultados para el ejemplo con solución factible.

k	1	2	3	Total	Cotas	
					inferior	Superior
t^k	31.5	31.5	26.494	89.494		94.5
cin_j^k	319.524	34.306	1.105			
$cout_j^k$	34.306	1.105	0.029			
Δm_j^k	8.984	1.046	0.029	10.059		10.065
C_{je}^k	34.306	1.105	0.2	\leq		0.5
R_j^k	0.893	0.968	0.974			
I_k	500	500	500		0	500
V_k	500	800	800		150	800
E_k	85.239	85.239	85.239			
CAT US \$/año				53841.12		

8.1.3 Caso III

Se utilizó el modelo RECrVI de la Sección 7.6 para resolver el sistema presentado en la Figura 7.11 caracterizado con la información de la Tabla 7.3, de esta manera se obtuvo un diseño óptimo que mejora las soluciones obtenidas en los casos I y II. En la Tabla 8.3 se resumen los resultados obtenidos y se observa que la concentración final del sistema de tratamiento cumple con la norma ambiental y la lleva a un valor igual al especificado de 0.5 mg/L, lo cual se traduce en un mínimo costo para el sistema de remoción. El costo total para éste tratamiento es de 32697.399 US\$/año. También se reporta la solución óptima de las variables V_k y I_k , logrando minimizar el CAT.

Tabla 8.3 Resultados para el ejemplo con solución óptima.

K	1	2	3	Total	Cotas	
					Inferior	Superior
t_k	31.5	15.75	15.75	63		94.5
cin_j^k	319.524	19.034	19.034			
$cout_j^k$	19.034	0.5	0.5			
Δm_j^k	9.465	0.292	0.292	10.049		10.065
C_{je}^k	19.034	9.767	0.5	\leq		0.5
R_j^k	0.94	0.974	0.974			
l_k	446.831	48.373	48.373		0	500
V_k	800	800	800		150	800
E_k	76.497	10.982	10.982			
CAT US\$/año				32697.399		

8.1.4 Diseño de red

En la Figura 8.1 se muestra el diseño infactible de la red de tratamiento para los datos de la Tabla 8.1. Se puede observar que las corrientes 1 y 2 son totalmente tratadas en la UT₁, mientras que las corrientes 3, 4 son tratadas totalmente en la UT₂ y la corriente 5 es tratada totalmente en la UT₃, mientras que las corrientes a la salida de UT₁ y UT₂ son tratadas parcialmente. La configuración presentada no satisface las especificaciones para la descarga de efluentes, como se puede ver la concentración obtenida en M₄ es 2.476 mg/L y la norma indica una cota superior de 0.5 mg/L. El costo anual total para este sistema de tratamiento asciende a 52303.43 US \$.

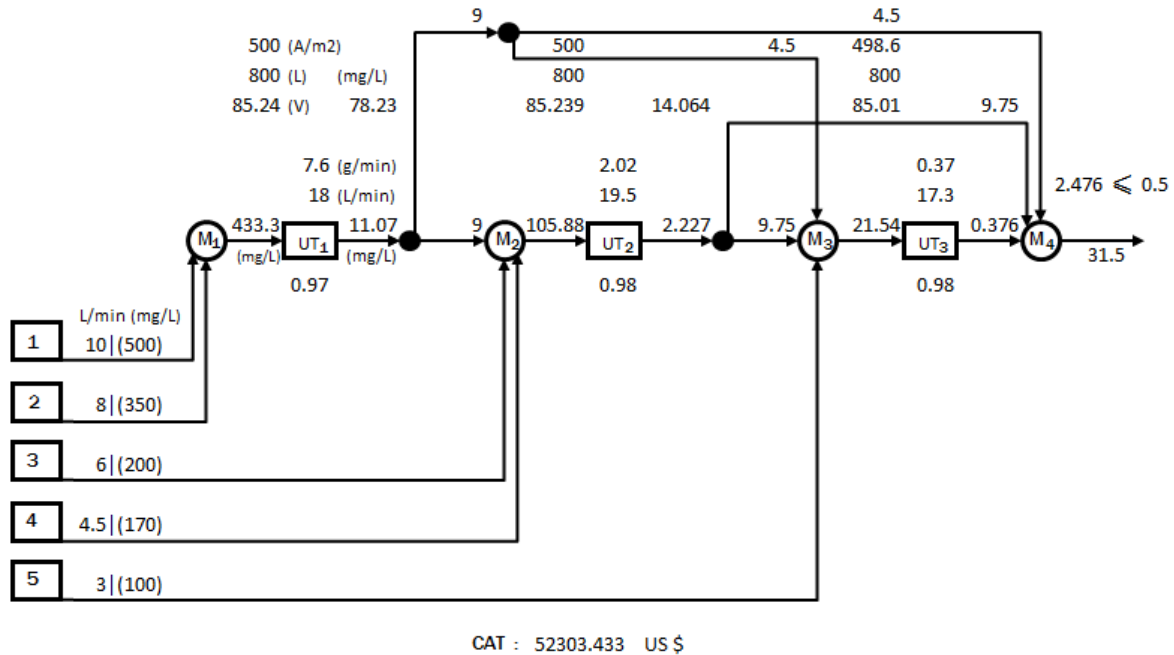


Figura 8.1 Diseño infactible de red de tratamiento de efluentes.

En la Figura 8.2 se muestra el diseño factible de la red de tratamiento para los datos de la Tabla 8.2. Se puede observar un tratamiento centralizado en la UT_1 , la corriente t_1 es tratada totalmente en la UT_2 y la corriente t_2 es tratada parcialmente en la UT_3 . La configuración presentada satisface las especificaciones para la descarga de efluentes, como se puede ver la concentración obtenida en M_2 es 0.2 mg/L y la norma indica una cota superior de 0.5 mg/L. Una mayor remoción de CrVI indica un mayor costo de tratamiento por lo que el costo anual total para este sistema de tratamiento asciende a 53841.12 US \$ en comparación a 52303.43 US \$ donde la concentración obtenida en M_4 es mayor.

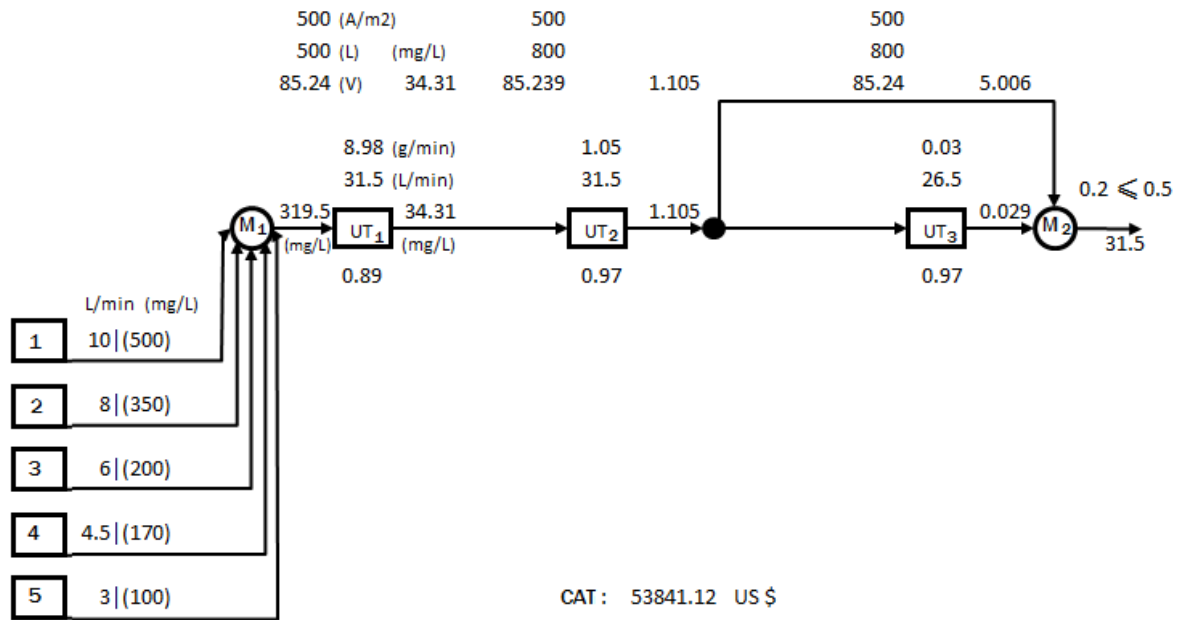


Figura 8.2 Diseño factible de red de tratamiento de efluentes.

En la Figura 8.3 se muestra el diseño óptimo de red de tratamiento para los datos de la Tabla 8.3. Se puede observar un tratamiento centralizado en UT_1 , pero la mitad de la corriente t_1 es tratada en UT_2 y el restante es tratado en UT_3 . Finalmente la corriente t_2 cumple con la norma ambiental por lo que no requiere ser tratada en UT_3 y es enviada al punto de descarga. La configuración presentada satisface las especificaciones para la descarga de efluentes, como se puede ver la concentración obtenida en M_2 es 0.5 mg/L y la norma indica una cota superior de 0.5 mg/L. Una remoción precisa de Cr(VI) indica un mínimo costo de tratamiento por lo que el costo anual total para este sistema de tratamiento es tan solo de 32697.4 US \$, mientras los sistemas presentados anteriormente ascendieron a 53841.12 US \$ y 52303.43 US \$ donde, donde se puede observar una diferencia considerable en costos de tratamiento.

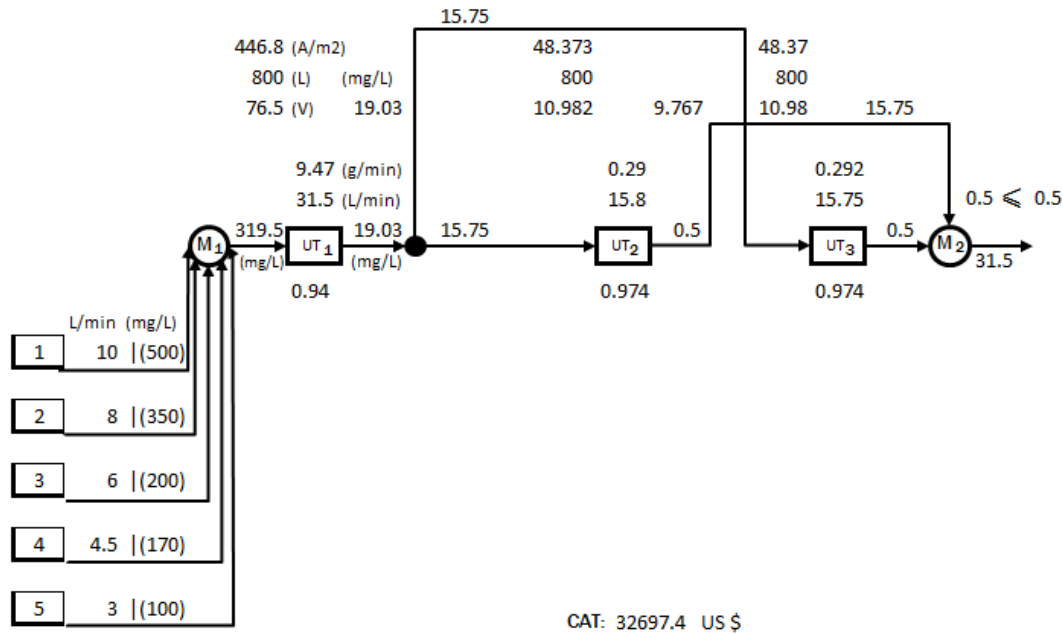


Figura 8.3 Diseño óptimo de red de tratamiento de efluentes.

8.2 Óptimos locales

La solución óptima presentada en la Figura 8.3 donde el CAT para el sistema de remoción ascendió a 32697.4 US \$, es muy probable que se trate de una solución óptima local debido a los términos bilineales presentes en los balances de efluente. La naturaleza no convexa del modelo RECrVI sugiere la necesidad de investigar el conjunto solución, para dicho propósito se proponen diferentes puntos de arranque para las variables del modelo de programación no lineal.

Se realizó una corrida de 5000 iteraciones cambiando los puntos de arranque de las variables del modelo RECrVI. En la Figura 8.4 se presentan los resultados obtenidos de la experimentación y se observan seis soluciones óptimas locales para el modelo RECrVI, entre estas soluciones se encuentra el resultado óptimo presentado en el diseño de red de tratamiento de la Figura 8.3.

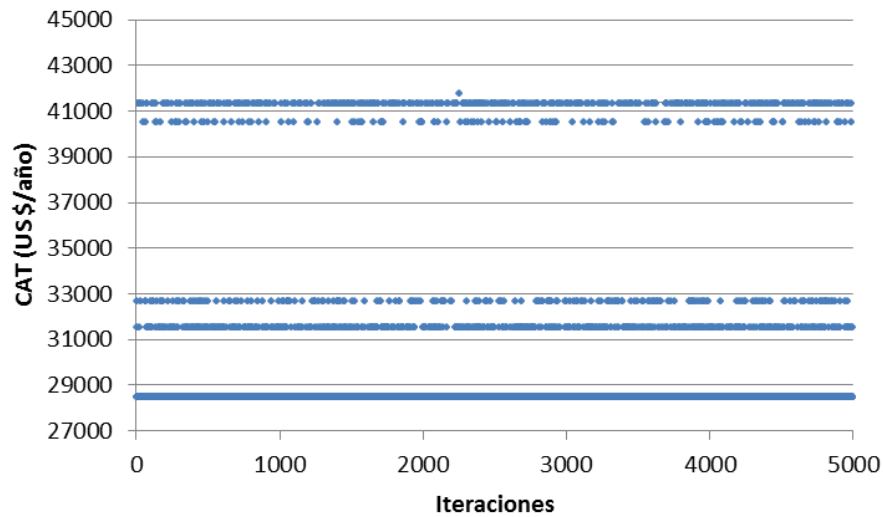


Figura 8.4 CAT de las soluciones óptimas locales obtenidas al Resolver el modelo RECrVI obtenidos al realizar 5000 iteraciones.

Los resultados presentados en la Figura 8.4 afirman la no convexidad de modelo de programación presentado en este trabajo, ya que se obtienen seis resultados óptimos locales y se observan dos mejores resultados óptimos locales al presentado anteriormente. Un análisis de estos resultados se realiza a continuación.

La función objetivo del modelo RECrVI intenta minimizar el CAT variando todas las variables involucradas en el problema del sistema de tratamiento. En la Tabla 8.4 se presentan los resultados de la concentración alcanzada después de cada unidad de tratamiento, lo cual da una idea del proceso de remoción a lo largo de las tres unidades de tratamiento. Se puede observar que la concentración en el punto de descarga de cada óptimo local es igual a 0.5 mg/L. Este resultado cumple de manera precisa con la norma ambiental para la descarga de efluentes, la cual indica que no se debe rebasar el límite impuesto de 0.5 mg/L de CrVI.

Tabla 8.4 Concentraciones alcanzadas después de cada unidad de tratamiento.

Óptimos	1	2	3	4	5	6	Cota c_{je}^U
c_{je}^1	96.428	198.095	19.034	31.207	15.714	319.524	
c_{je}^2	9.317	10.827	9.767	17.716	0.518	15.714	
c_{je}^3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	≤ 0.5

En la Tabla 8.5 se presentan las cargas másicas de contaminante a remover en cada unidad de tratamiento. Se puede observar que la carga másica de cada óptimo local es ligeramente menor al flujo másico total de contaminante que ingresa al sistema de tratamiento. Se puede decir que en promedio no es necesario remover 0.015 mg/L de CrVI en el sistema de tratamiento.

Tabla 8.5 Carga másica de CrVI a remover en cada unidad de tratamiento.

subóptimos	1	2	3	4	5	6	Cota Δm_j^U
Δm_j^1	7.028	3.825	9.465	9.082	9.57	0	
Δm_j^2	2.744	5.899	0.292	0.425	0.479	9.57	
Δm_j^3	0.278	0.325	0.292	0.542	5.68E-04	0.479	
Total	10.05	10.049	10.049	10.049	10.0496	10.049	≤ 10.065

En las suposiciones del modelo RECrVI, se indicó la variabilidad de las tasas de remoción, debido a que dependen de la cinética de remoción de los reactores electroquímicos, es decir, las tasas de remoción quedan determinadas de acuerdo a la necesidad del proceso electroquímico de remoción. En la Tabla 8.6 se presentan los valores de las tasas de remoción para cada unidad de tratamiento.

Tabla 8.6 Tasas de remoción variable en los reactores electroquímicos.

subóptimos	1	2	3	4	5	6
R_j^1	0.913	0.959	0.94	0.954	0.951	0
R_j^2	0.903	0.97	0.974	0.967	0.967	0.951
R_j^3	0.946	0.954	0.974	0.998	0.997	0.968

El volumen forma parte de las variables que impactan el CAT en la función objetivo. En la Tabla 8.7 se presentan los valores del volumen de los tres

reactores electroquímicos de cada resultado óptimo local y las variaciones en los costos de capital (CC) no cambian significativamente en los diferentes resultados óptimos locales excepto para el óptimo local seis, donde no se requiere de un tercer tratamiento. Esto indica que es probable que el volumen tenga poco peso en comparación con los costos de operación de la planta de tratamiento.

Tabla 8.7 Costos de capital (CC) de los óptimos locales para los reactores electroquímicos.

Óptimos	1	2	3	4	5	6
V_1	800	800	800	800	800	0
V_2	800	800	800	800	800	800
V_3	800	800	800	800	500	800
CC US \$/año	5298.73	5298.73	5298.73	5298.73	5058.67	3532.49

El flujo de contaminante que es enviado a cada una de las unidades de tratamiento, engloba diferentes conceptos de costos de operación (CO) como se indica en la Tabla 7.2. En la Tabla 8.8 se presentan los flujos volumétricos en cada una de las unidades de tratamiento del sistema de red presentado en la superestructura básica de la Figura 4.4. Las interconexiones de los flujos en la red óptima de remoción de contaminante quedan determinadas al resolver el modelo RECrVI. El flujo que pasa a través de la unidad de tratamiento está constituido por las fracciones de flujo y por los flujos totales que tienen lugar a partir del conjunto de corrientes efluentes.

Tabla 8.8 Costos de operación (CO) de los óptimos locales para los flujos volumétricos.

	1	2	3	4	5	6	Cota
t_1	17.715	18.419	31.5	30.413	31.5	0	
t_2	31.5	13.081	15.75	30.413	31.5	31.5	
t_3	31.5	31.5	15.75	1.087	1.1	31.5	
Flujo Total	80.715	63	63	61.913	64.1	63	94.5
CO \$/año	20293.09	19143.01	19618.55	19324.39	19427.22	19426.17	

En la Tabla 8.9 se resumen los resultados de la densidad de corriente eléctrica, así como los costos de operación referentes al consumo de energía eléctrica necesaria para la reducción del Cr(VI).

Tabla 8.9 Costos de operación (CO) de los óptimos locales para el consumo de energía eléctrica.

Óptimo	1	2	3	4	5	6
k	I (A/m ²)	I (A/m ²)	I (A/m ²)	I (A/m ²)	I (A/m ²)	I (A/m ²)
1	251.71	242.53	446.83	500	500	0
2	95.93	322.79	48.37	411.69	456.74	500
3	7.74	139.48	48.37	39.21	0	490.45
CO US \$/año	2873.44	7094.20	7780.12	15917.38	17285.51	18466.82

El costo anual total (CAT) para el tratamiento de corrientes efluentes es resumido en la Tabla 8.10 para cada resultado óptimo local, en donde se observa que el óptimo local 1 presenta el menor costo de tratamiento. Se puede observar que el CAT está integrado por los costos de capital (CC) y los costos de operación (CO), en donde CO esta a su vez integrado por el costo de electricidad y los costos de los diferentes rubros de la Tabla 7.2 proporcionales al flujo volumétrico.

Tabla 8.10 CAT del sistema de tratamiento para cada resultado óptimo local.

Óptimo Local	1	2	3	4	5	6
CO I US \$/año	2873.440	7094.197	7780.116	15917.375	17285.510	18466.818
CC V US \$/año	5298.729	5298.729	5298.729	5298.729	5058.674	3532.486
CO t US \$/año	20293.093	19143.016	19618.556	19324.391	19427.219	19426.170
CAT US \$/año	28464.972	31535.942	32697.401	40540.495	41771.403	41425.474

8.2.1 Diseños de red para los óptimos locales

En las siguientes figuras se presentan los diseños de red de cada resultado óptimo local, los diferentes diseños estructurales pueden ser de importancia según las necesidades de la industria.

En la Figura 8.5 se muestra el diseño de la mejor red de tratamiento obtenida, para el resultado óptimo local 1 reportado en la Tabla 8.10. Se observa un tratamiento selectivo de las corrientes 1 y 2 en UT_1 , la corriente dos es tratada parcialmente y el resto es enviado a la UT_2 junto con las corrientes 3, 4, 5 y la corriente t_1 . La corriente t_2 es tratada totalmente en UT_3 . La configuración presentada satisface las especificaciones para la descarga de efluentes, como se puede ver la concentración obtenida en el punto de descarga es 0.5 mg/L y la norma indica una cota superior de 0.5 mg/L. Una remoción precisa de Cr(VI) indica un mínimo costo de tratamiento por lo que el CAT para este sistema de tratamiento es tan solo de 28464.972 US \$.

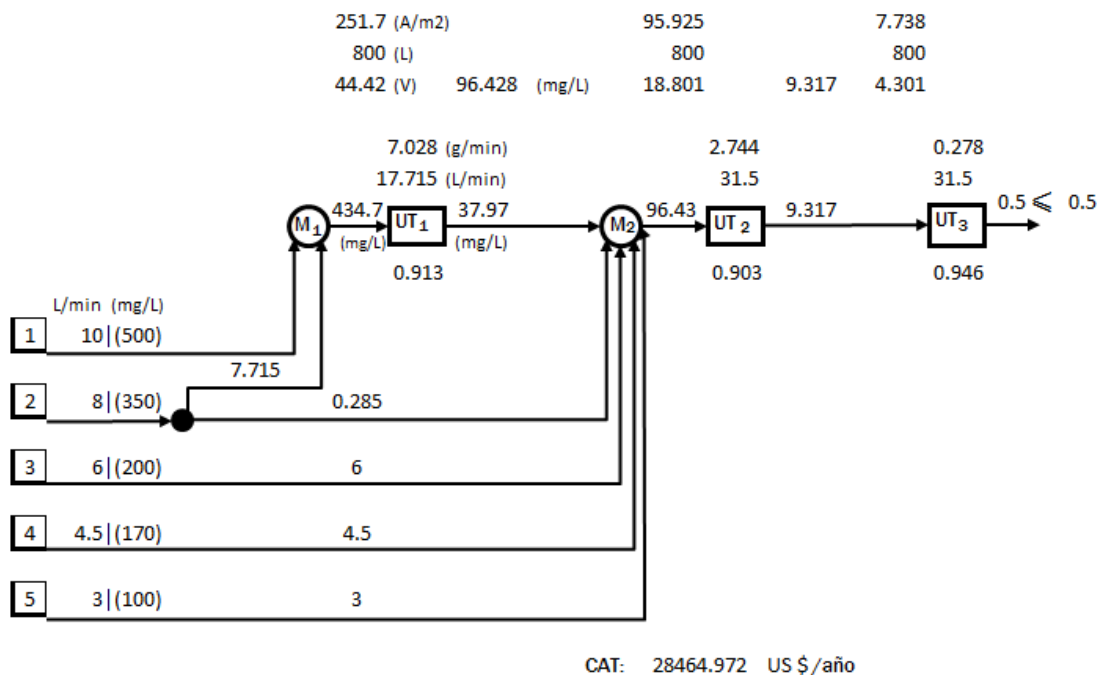


Figura 8.5 Diseño de la mejor red de tratamiento de efluentes obtenida.

En la Figura 8.6 se muestra el diseño de red de tratamiento para el resultado óptimo local 2 reportado en la Tabla 8.10. Se observa un tratamiento selectivo de las corrientes 3, 4 y 5 en UT_1 , la corriente dos es tratada parcialmente y el resto es enviado a la UT_2 junto con la corriente 1. La corriente t_2 es desviada totalmente a UT_3 junto con la corriente t_2 . La configuración presentada satisface las especificaciones para la descarga de efluentes, como se puede ver

la concentración obtenida en el punto de descarga es 0.5 mg/L y la norma indica una cota superior de 0.5 mg/L. Una remoción precisa de CrVI indica un mínimo costo de tratamiento por lo que el costo anual total para este sistema de tratamiento es tan solo de 31535.876 US \$.

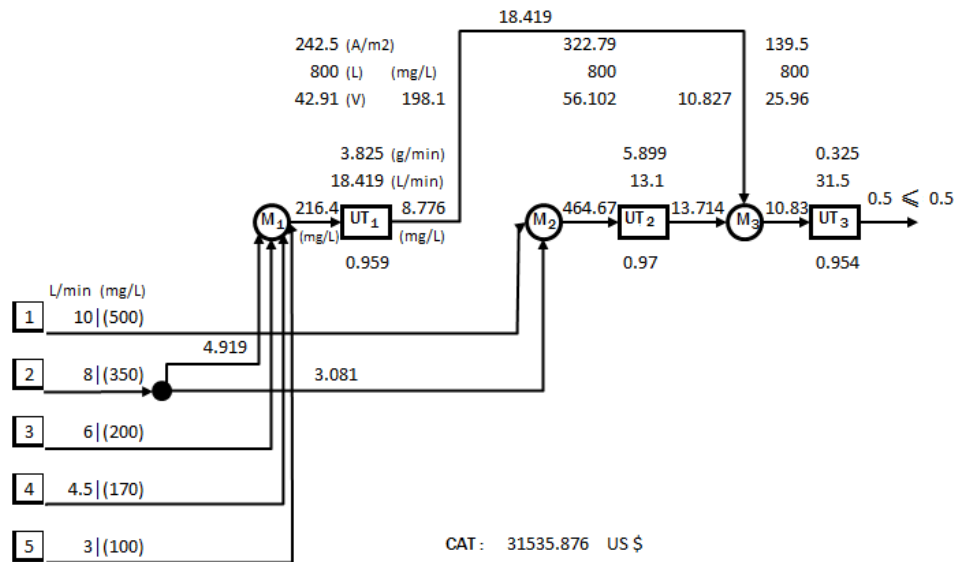


Figura 8.6 Diseño de una red de tratamiento de efluentes.

En la Figura 8.7 se muestra el diseño de red de tratamiento para el resultado óptimo local 3 reportado en la Tabla 8.10. Se observa un tratamiento centralizado en UT₁ y en UT₂, pero no se requiere de tratamiento en UT₃. La configuración presentada satisface las especificaciones para la descarga de efluentes como se puede ver la concentración obtenida el punto de descarga es 0.5 mg/L y la norma indica una cota superior de 0.5 mg/L. El costo anual total para este sistema de tratamiento es de 41425.6 US \$ y se observa un mayor costo de tratamiento debido al tratamiento centralizado.

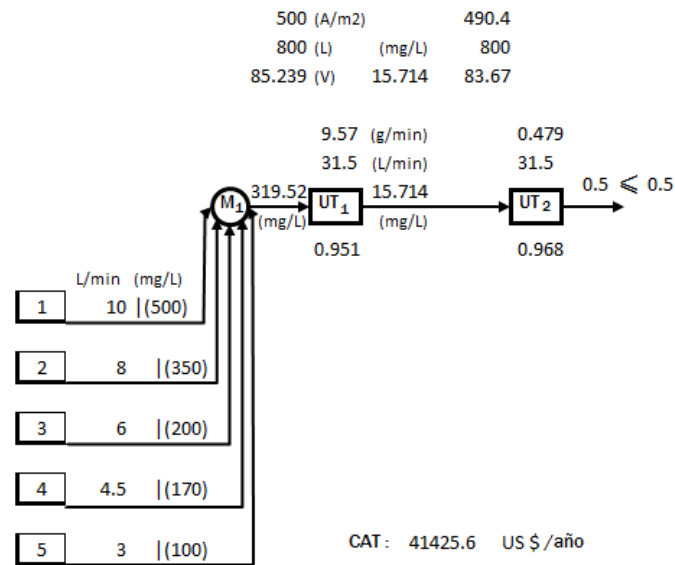


Figura 8.7 Diseño de una red de tratamiento total de efluentes.

En la Figura 8.8 se muestra el diseño de red de tratamiento para el resultado óptimo local 4 reportado en la Tabla 8.10. Se observa un tratamiento selectivo de las corrientes 2, 3, 4 y 5 en UT₁, la corriente 1 es tratada parcialmente y el resto es enviado a la UT₃. La corriente t₁ es tratada totalmente a UT₂ y la corriente t₂ resultante es enviada al punto de descarga. La configuración presentada satisface las especificaciones para la descarga de efluentes, como se puede ver la concentración obtenida en M2 es 0.5 mg/L y la norma indica una cota superior de 0.5 mg/L. Una remoción precisa de CrVI indica un mínimo costo de tratamiento por lo que el costo anual total para este sistema de tratamiento es de 40540.931 US \$.

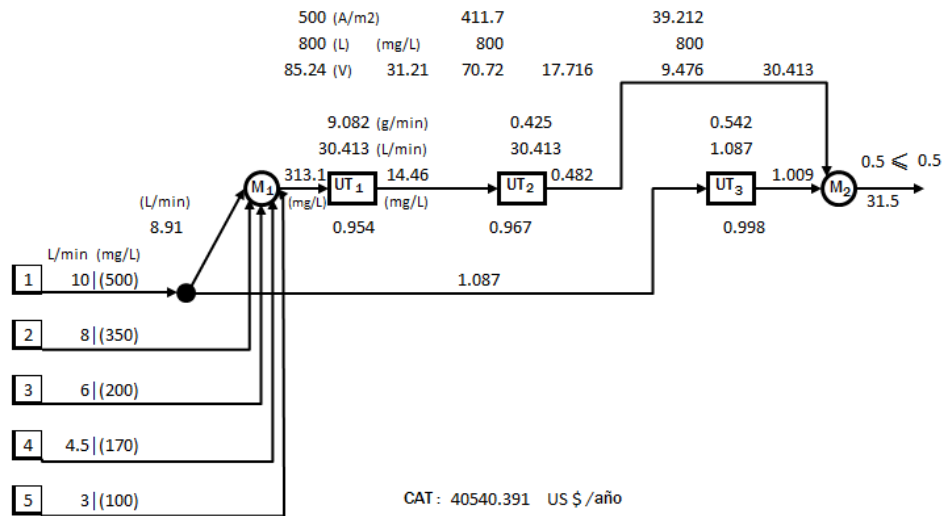


Figura 8.8 Diseño de una red de tratamiento de efluentes.

En la Figura 8.9 se muestra el diseño de red de tratamiento para el resultado óptimo local 5 reportado en la Tabla 8.10. Se observa un tratamiento centralizado en UT_1 , la corriente t_1 es tratada totalmente a UT_2 y la corriente t_2 resultante es tratada parcialmente en UT_3 . La configuración presentada satisface las especificaciones para la descarga de efluentes, como se puede ver la concentración obtenida en M2 es 0.5 mg/L y la norma indica una cota superior de 0.5 mg/L. Una remoción precisa de CrVI indica un mínimo costo de tratamiento por lo que el costo anual total para este sistema de tratamiento es de 41771.441 US \$.

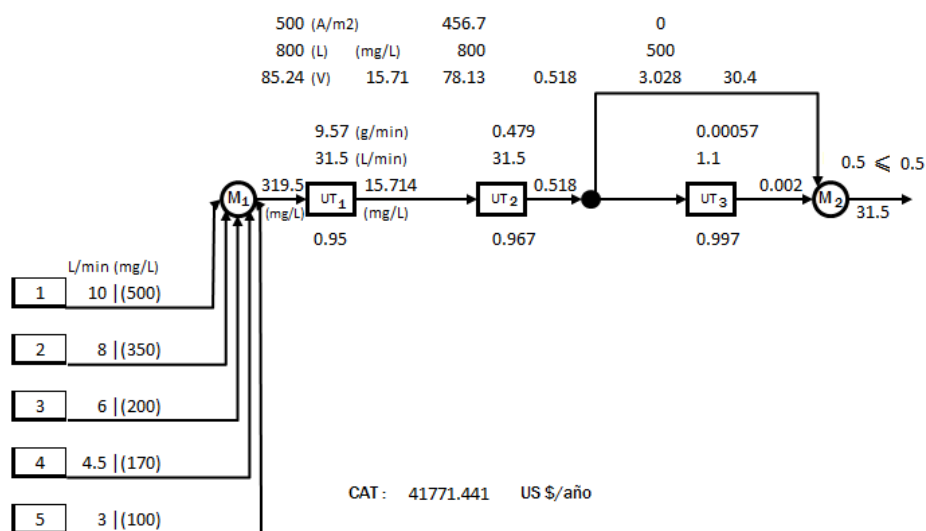


Figura 8.9 Diseño de una red de tratamiento de efluentes.

9. Conclusiones

En esta tesis se desarrolló un modelo de programación matemática para la optimización y síntesis de sistemas de tratamiento selectivo de efluentes considerando una tasa de remoción de contaminante variable. La función objetivo del modelo RECrVI se diseñó para determinar la estructura óptima al menor costo anual total por medio de la selección óptima del flujo a tratar, el volumen del reactor electroquímico y la densidad de corriente eléctrica. La investigación se ha extendido para explorar la posibilidad de mejorar la solución óptima debido a la no convexidad del modelo RECrVI. Lo anterior se ha logrado mediante la formulación de un modelo matemático de programación no lineal del proceso de tratamiento en estado estacionario y la propuesta de diferentes valores iniciales para las variables del modelo de programación sobre el conjunto no convexo de la superestructura básica de red. La investigación del espacio solución del modelo RECrVI proporciona un entendimiento sobre las limitaciones y aplicabilidad de los resultados a problemas de diseño óptimo de superestructuras básicas de red. La propuesta de la metodología para la optimización y síntesis de sistemas selectivos de tratamiento de efluentes es que producirá un diseño óptimo de la superestructura básica al disponer de información relacionada con el sistema de tratamiento.

En el desarrollo del modelo RECrVI se tomaron en cuenta los siguientes puntos:

- Se analizó el desempeño del proceso electroquímico de reducción de Cr(VI) utilizando el proceso reportado por Rodríguez y col. (2008). Se realizó un estudio paramétrico de las variables de diseño del reactor electroquímico con el fin de observar las limitaciones de diseño de la unidad de tratamiento.

- Se desarrolló una función objetivo que toma en cuenta el flujo de efluente a tratar, el volumen del reactor y la densidad de corriente eléctrica, de tal manera que es posible englobar los costos más relevantes del proceso de tratamiento. Por otro lado, se realizó un análisis de sensibilidad de dichas variables, esto con el objeto de saber el comportamiento en costos de las diferentes variables involucradas.
- El ejemplo propuesto se resolvió para diferentes estrategias de tratamiento de corrientes contaminadas con Cr(VI). La primera estrategia fue resuelta para un tratamiento arbitrario proponiendo de manera subjetiva una configuración de red, dicho resultado es infactible, dado que no cumple con la cota máxima de concentración de Cr(VI) en el punto de descarga; el diseño de red correspondiente fue presentado en la Figura 8.1. Por otro lado, fue posible obtener una solución factible que cumple con todas las restricciones especificadas, pero el inconveniente en este diseño es que se excede la remoción de Cr(VI), incrementando en consecuencia los costos de tratamiento, como se presenta en la Figura 8.2. Finalmente se obtuvo un primer diseño óptimo del proceso de tratamiento, el cual muestra claramente la eficacia del modelo RECrVI al obtener un CAT comparablemente menor al CAT de los dos primeros diseños presentados en las Figuras 8.1 y 8.2; el primer diseño optimizado de red fue presentado en la Figura 8.3.
- Debido a que el modelo RECrVI es no convexo, se optó por investigar la posibilidad de obtener más soluciones óptimas locales, entre los cuales fue posible obtener seis resultados óptimos. El diseño que presentó el menor costo anual de tratamiento fue el correspondiente al presentado en la Figura 8.5, con un costo anual total de \$ 28464.972 US. Es importante aclarar que no se puede asegurar que este resultado sea el óptimo global puesto que la metodología seguida para la investigación del espacio solución se realizó mediante la propuesta aleatoria de valores iniciales.

10. Referencias.

Allen, D. T., Rosselot, K. S. (1997) Pollution Prevention for Chemical Processes; John Wiley and Sons: New York.

Alva A., Kokossis A., Smith R. (2007) The design of water-using systems in petroleum refining using a water-pinch decomposition, Chemical Engineering Journal, 128, 33-46.

Bagajewicz, M. (2000) A review of recent design procedures for water networks in refineries and process plants. Computers & Chemical Engineering, 24, 2093–2113.

Barrera C., Palomar M., Romero M., S. Martínez. (2003) Chemical and electrochemical considerations on the removal process of hexavalent chromium from aqueous media, Journal of Applied Electrochemistry, 33, 61-71.

Chen X., Chen G., Yue L. (2002) Novel electrode system for electroflotation of wastewater, Environ Sci. Technol, 36, 778-783.

Cheng C., Jui L. (2008) A graphical technique for the design of water-using networks in batch processes, Chemical Engineering Science, 63, 3740-3754.

Eckenfelder Jr. W. W. (1999) Industrial Water Pollution Control; 3rd. ed., McGraw-Hill: New York.

Faria D., Bagajewicz M. (2009) Profit-based grassroots design and retrofit of water networks in process plants, Computers and Chemical Engineering, 33, 436–453.

Galán, B., Grossmann, I. E. (1999) Optimization strategies for the design and synthesis of distributed wastewater treatment networks. *Computers & Chemical Engineering*, S161–S164.

Grossmann I. E., Caballero J. A., Yeomans, H. (1999) Mathematical Programming Approaches to the synthesis of Chemical Process Systems. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 4, 407–426.

González Brambila, Margarita M. *Introducción a la ingeniería de procesos*. Limusa. México. 2013.

Hernández-Suárez R., Optimización y síntesis de redes de agua asociadas a plantas de proceso, Tesis de Doctorado, Dpto. de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Universidad Autónoma Metropolitana-México (2004).

Higgins T. E. (1995) *Pollution Prevention handbook*; Lewis Publishers: Florida.

Jiménez A., Lona J., Ponce J., Halwagi M. (2014) An MINLP model for the simultaneous integration of energy, mass and properties in water networks, *Computers and Chemical Engineering*, 71, 52-66.

Lankford P. W., Eckenfelder Jr. W. W., Torrens K. D. (1988) Reducing Wastewater Toxicity. *Chem. Eng.* 72-81.

Martínez-Delgadillo S.A., Ramírez-Muñoz J., Mollinedo P. H.R., Mendoza-Escamilla V., Gutiérrez-Torres C., Jiménez-Bernal J. (2013a) Determination of the Spatial Distribution of the Turbulent Intensity and Velocity Field in an Electrochemical Reactor by CFD, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8, 274 – 289.

Martínez-Delgadillo S.A., Ramírez-Muñoz J., Mollinedo H.R., Huerta O.M., Barrera-Diaz C., Mendoza-Escamilla V.X. (2013b) Analysis by CFD Tool to Evaluate the Performance of a Tubular Electrochemical Flow Reactor with Rotating Anode, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8, 3939 – 3952.

Martínez, S. A. y Rodríguez M. G. (2005) Tratamiento de aguas residuales con MATLAB. México, D.F. Universidad Autónoma Metropolitana-A.

McLaughlin L. A., McLaughlin H. S., Groff K. A. (1992) Develop an Effective Wastewater Treatment Strategy. *Chem. Eng. Prog.*, 88, 34.

Metcalf, and Eddy Inc. (1991) Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse; 3rd ed., McGraw Hill: New York.

Owlad M., Kheireddine M., Wan Daud W., Baroutian S. (2009) Removal of hexavalent chromium-contaminated water and wastewater: A review, *Water Air Soil Pollut*, 200, 59-77.

Qian H., Wu Y., Liu Y., Xu X. (2008) Kinetics of hexavalent chromium reduction by iron metal, *Front. Environ. Sci. Engin.*, 2(1), 51-56.

Rodríguez M., Mendoza V., Puebla H., Martínez S. (2009) Removal of Cr(VI) from wastewaters at semi-industrial electrochemical reactors with rotating ring electrodes. *Journal Hazardous Materials*, 163, 1221 - 1229.

Sans, R. y Ribas, J. (1999) Ingeniería Ambiental, Contaminación y Tratamientos, México, D.F. Alfaomega Grupo Editor, S.A. de C.V.

SEMARNAP (1997) NON-001-Ecol-1996, Diario Oficial de la Federación, México.

SEMARNAT (1997) NOM-001-SEMARNAT-1996. México.

Takama, N., Kuriyama, T., Shiroko, K., & Umeda, T. (1980) Optimal water allocation in a petroleum refinery. *Computers & Chemical Engineering*, 4, 251–258.

Wang, Y. P., & Smith, R. (1994) Design of distributed effluent treatment systems. *Chemical Engineering Science*, 49 (18), 3127.

Zamora-Mata J.M., Hernández-Suárez R., Castellanos-Fernández J. (2004) Modelo de programación lineal para asistir en el diseño de sistemas distribuidos de tratamiento de efluentes, *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 3, 121 – 134.

Zongo I., Leclerc J., Maïga H., Wéthé J., Lapique F. (2009) Removal of hexavalent chromium from industrial wastewater by electrocoagulation: A comprehensive comparison of aluminium and iron electrodes, *Separation and Purification Technology*, 66, 159-166.

Apéndice 1

En este apéndice se presenta el desarrollo del modelo de PNL presentado en la Sección 7.6 para los tres reactores electroquímicos.

Modelo de programación lineal RECrVI.

Notación:

UT_k = Unidad de tratamiento $k \in K = \{1, 2, 3\}$.

M_1 = Mezclador 1.

M_2 = Mezclador 2.

M_3 = Mezclador 3.

M_4 = Mezclador 4.

Índices

i = Corriente efluente

j = Contaminante en una corriente

k = Unidad de tratamiento

e = Punto de descarga

l = Corrientes que pasan de una unidad de tratamiento a otra

Conjuntos

$I = \{i : i\}$ Corriente efluente

$J = \{j : j\}$ Contaminante

$K = \{k : k\}$ Unidad de tratamiento

Sub-índices:

$i \in I$ ($i=1, 2, 3$): Corrientes

$j \in J$ ($j=1$): Contaminante

Notación:

S_i = Flujos de las corrientes efluentes.

C_i = Concentración de contaminante en cada corriente.

f_i = Flujos de las corrientes efluentes a la unidad de tratamiento.

$f_{i,e}$ = Flujos de las corrientes efluentes al punto de descarga.

cin_j = Concentración de contaminante a la entrada de la unidad de tratamiento.

$cout_j$ = Concentración de contaminante a la salida de la unidad de tratamiento.

t = Flujo total mínimo de efluentes que debe ser tratado.

R_j = Tasa de remoción del contaminante en la unidad de tratamiento.

$c_{j,e}$ = Concentración de contaminante en el punto de descarga.

$c_{j,e}^U$ = Concentración ambiental límite especificada por la legislación para la descarga de contaminante j hacia el medio ambiente.

use = Factor de uso para el consumo eléctrico.

Datos iniciales.

$S_1, S_2, S_3, S_4, S_5, C_1, C_2, C_3, C_4, C_5,$
 $c_{j,e}^U, a, b, n, fm, Ar, p, q, I^L, V^L, I^U, V^U.$

Variables no negativas.

Unidad de tratamiento No. 1

$f_1^1, f_2^1, f_3^1, f_4^1, f_5^1, f_{1,a}^1, f_{2,a}^1, f_{3,a}^1, f_{4,a}^1, f_{5,a}^1, t_1,$
 $cin_j^1, cout_j^1, \Delta m_j^1, R_j^1, I_1, V_1, E_1.$

Unidad de tratamiento No. 2

$t_1^2, t_{1,a}^2, f_1^2, f_2^2, f_3^2, f_4^2, f_5^2, f_{1,a}^2, f_{2,a}^2, f_{3,a}^2, f_{4,a}^2, f_{5,a}^2, t_2,$
 $cin_j^2, cout_j^2, \Delta m_j^2, R_j^2, I_2, V_2, E_2.$

Unidad de tratamiento No. 3

$t_{12}^3, t_{12,a}^e, t_2^3, t_{2,a}^3, f_1^3, f_2^3, f_3^3, f_4^3, f_5^3, f_{1,e}^3, f_{2,e}^3, f_{3,e}^3, f_{4,e}^3, f_{5,e}^3, t_3,$
 $cin_j^3, cout_j^3, \Delta m_j^3, c_{j,e}^3, R_j^3, I_3, V_3, E_3.$

Función objetivo.

$$\begin{aligned} \text{Minimizar } f(X) = & \left(\frac{fm}{T} \right) \left[a + b \left(\frac{V_1}{1000} \right)^n \right] + \left(\frac{fm}{T} \right) \left[a + b \left(\frac{V_2}{1000} \right)^n \right] + \left(\frac{fm}{T} \right) \left[a + b \left(\frac{V_3}{1000} \right)^n \right] \\ & + 0.31536 \text{use} (E_1 I_1 + E_2 I_2 + E_3 I_3) + \frac{919.8}{c_{ref}} (cin_1 t_1 + cin_2 t_2 + cin_3 t_3) \end{aligned}$$

Restricciones del diseño.

Balance en los divisores antes de la unidad de tratamiento 1

$$S_1 = f_1^1 + f_{1,a}^1 \quad (A1.1)$$

$$S_2 = f_2^1 + f_{2,a}^1 \quad (A1.2)$$

$$S_3 = f_3^1 + f_{3,a}^1 \quad (A1.3)$$

$$S_4 = f_4^1 + f_{4,a}^1 \quad (A1.4)$$

$$S_5 = f_5^1 + f_{5,a}^1 \quad (A1.5)$$

Balance en el mezclador 1 antes de la unidad de tratamiento 1

$$t_1 = f_1^1 + f_2^1 + f_3^1 + f_4^1 + f_5^1 \quad (A1.6)$$

****Balance en el mezclador 2**

$$S_1 + S_2 + S_3 + S_4 + S_5 = t_1 + f_{1,a}^1 + f_{2,a}^1 + f_{3,a}^1 + f_{4,a}^1 + f_{5,a}^1 \quad (A1.7)$$

****Balance de contaminante de Cr (VI) en la unidad de tratamiento 1**

$$\begin{aligned} (S_1 + S_2 + S_3 + S_4 + S_5) c_{j,a}^{1U} = \\ f_{1,a}^1 C_1 + f_{2,a}^1 C_2 + f_{3,a}^1 C_3 + f_{4,a}^1 C_4 + f_{5,a}^1 C_5 + \\ (1 - R_j^1) (f_1^1 C_1 + f_2^1 C_2 + f_3^1 C_3 + f_4^1 C_4 + f_5^1 C_5) \end{aligned} \quad (A1.8)$$

Carga másica de contaminante a remover en la unidad de tratamiento 1

$$\Delta m_j^1 = R_j^1 t_1 \text{cin}_j^1 (0.001) \quad (A1.9)$$

****Concentración de contaminante de Cr(VI) en el punto de descarga en la unidad de tratamiento 1**

$$\begin{aligned} (S_1 + S_2 + S_3 + S_4 + S_5) c_{j,a}^1 = t_1 \text{cout}_j^1 + \\ f_{1,a}^1 C_1 + f_{2,a}^1 C_2 + f_{3,a}^1 C_3 + f_{4,a}^1 C_4 + f_{5,a}^1 C_5 \end{aligned} \quad (A1.10)$$

Balance de contaminante de Cr(VI) en la entrada de la unidad de tratamiento 1

$$t_1 \text{cin}_j^1 = f_1^1 C_1 + f_2^1 C_2 + f_3^1 C_3 + f_4^1 C_4 + f_5^1 C_5 \quad (A1.11)$$

Balance de contaminante de Cr(VI) en la salida de la unidad de tratamiento 1

$$t_1 \text{cout}_j^1 = (1 - R_j^1) (f_1^1 C_1 + f_2^1 C_2 + f_3^1 C_3 + f_4^1 C_4 + f_5^1 C_5) \quad (A1.12)$$

Tasa de remoción de contaminante de Cr (VI) en la unidad de tratamiento 1

$$R_j^1 = \frac{\text{cin}_j^1 - \text{cout}_j^1}{\text{cin}_j^1} \quad (A1.13)$$

Balance de masa en estado estacionario en la unidad de tratamiento 1

$$0 = \left(\frac{f_1^1 + f_2^1 + f_3^1 + f_4^1 + f_5^1}{V_1} \right) (cin_j^1 - cout_j^1) - \frac{0.7486e^{0.001I_1} cout_j^1}{1 + 0.1772e^{-0.003I_1} cout_j^1} \quad (A1.14)$$

Balance en los nodos de la unidad de tratamiento 2

$$f_{1,a}^1 = f_1^2 + f_{1,a}^2 \quad (A1.15)$$

$$f_{2,a}^1 = f_2^2 + f_{2,a}^2 \quad (A1.16)$$

$$f_{3,a}^1 = f_3^2 + f_{3,a}^2 \quad (A1.17)$$

$$f_{4,a}^1 = f_4^2 + f_{4,a}^2 \quad (A1.18)$$

$$f_{5,a}^1 = f_5^2 + f_{5,a}^2 \quad (A1.19)$$

$$t_1 = t_1^2 + t_{1,a}^2 \quad (A1.20)$$

Balance en el mezclador 2

$$t_2 = f_1^2 + f_2^2 + f_3^2 + f_4^2 + f_5^2 + t_1^2 \quad (A1.21)$$

****Balance en el mezclador 3**

$$f_{1,a}^1 + f_{2,a}^1 + f_{3,a}^1 + f_{4,a}^1 + f_{5,a}^1 + t_1 = t_2 + f_{1,a}^2 + f_{2,a}^2 + f_{3,a}^2 + f_{4,a}^2 + f_{5,a}^2 + t_{1,a}^2 \quad (A1.22)$$

****Balance de contaminante de Cr (VI) en la unidad de tratamiento 2**

$$\begin{aligned} & (f_{1,a}^1 + f_{2,a}^1 + f_{3,a}^1 + f_{4,a}^1 + f_{5,a}^1 + t_1) c_{j,a}^{2U} = \\ & f_{1,a}^2 C_1 + f_{2,a}^2 C_2 + f_{3,a}^2 C_3 + f_{4,a}^2 C_4 + f_{5,a}^2 C_5 + t_{1,a}^2 cout_j^1 + \\ & (1 - R_j^2) (f_1^2 C_1 + f_2^2 C_2 + f_3^2 C_3 + f_4^2 C_4 + f_5^2 C_5 + t_1^2 cout_j^1) \end{aligned} \quad (A1.23)$$

Carga másica de contaminante a remover en la unidad de tratamiento 2

$$\Delta m_j^2 = R_j^2 t_2 cin_j^2 (0.001) \quad (A1.24)$$

****Concentración de contaminante de Cr(VI) en el punto de descarga en la unidad de tratamiento 2**

$$\begin{aligned} & (f_{1,a}^1 + f_{2,a}^1 + f_{3,a}^1 + f_{4,a}^1 + f_{5,a}^1 + t_1) c_{j,a}^2 = t_2 cout_j^2 + \\ & f_{1,a}^2 C_1 + f_{2,a}^2 C_2 + f_{3,a}^2 C_3 + f_{4,a}^2 C_4 + f_{5,a}^2 C_5 + t_{1,a}^2 cout_j^1 \end{aligned} \quad (A1.25)$$

Concentración de contaminante de Cr(VI) en la entrada de la unidad de tratamiento 2

$$t_2 cin_j^2 = f_1^2 C_1 + f_2^2 C_2 + f_3^2 C_3 + f_4^2 C_4 + f_5^2 C_5 + t_1^2 cout_j^1 \quad (A1.26)$$

Concentración de contaminante de Cr(VI) en la salida de la unidad de tratamiento 2

$$t_2 cout_j^2 = (1 - R_j^2) (f_1^2 C_1 + f_2^2 C_2 + f_3^2 C_3 + f_4^2 C_4 + f_5^2 C_5 + t_1^2 cout_j^1) \quad (A1.27)$$

Relación de remoción de contaminante Cr (VI) en la unidad de tratamiento 2

$$R_j^2 = \frac{cin_j^2 - cout_j^2}{cin_j^2} \quad (A1.28)$$

Balance de masa en estado estacionario en la unidad de tratamiento 2

$$0 = \left(\frac{f_1^2 + f_2^2 + f_3^2 + f_4^2 + f_5^2 + t_1^2}{V_2} \right) (cin_j^2 - cout_j^2) - \frac{0.7486e^{0.001I_2} cout_j^2}{1 + 0.1772e^{-0.003I_2} cout_j^2} \quad (A1.29)$$

Balance en los nodos de la unidad de tratamiento 3

$$f_{1,a}^2 = f_1^3 + f_{1,e}^3 \quad (A1.30)$$

$$f_{2,a}^2 = f_2^3 + f_{2,e}^3 \quad (A1.31)$$

$$f_{3,a}^2 = f_3^3 + f_{3,e}^3 \quad (A1.32)$$

$$f_{4,a}^2 = f_4^3 + f_{4,e}^3 \quad (A1.33)$$

$$f_{5,a}^2 = f_5^3 + f_{5,e}^3 \quad (A1.34)$$

$$t_{1,a}^2 = t_{12,a}^e + t_{12,a}^3 \quad (A1.35)$$

$$t_2 = t_2^3 + t_{2,a}^3 \quad (A1.36)$$

Balance en el mezclador 3

$$t_3 = f_1^3 + f_2^3 + f_3^3 + f_4^3 + f_5^3 + t_{12,a}^3 + t_2^3 \quad (A1.37)$$

Balance en el mezclador 4

$$f_{1,a}^2 + f_{2,a}^2 + f_{3,a}^2 + f_{4,a}^2 + f_{5,a}^2 + t_2 + t_{1,a}^2 = t_3 + f_{1,e}^3 + f_{2,e}^3 + f_{3,e}^3 + f_{4,e}^3 + f_{5,e}^3 + t_{12,a}^e + t_{2,a}^3 \quad (A1.38)$$

Balance de contaminante de Cr (VI) en la unidad de tratamiento 3

$$\begin{aligned}
& \left(f_{1,a}^2 + f_{2,a}^2 + f_{3,a}^2 + f_{4,a}^2 + f_{5,a}^2 + t_2 + t_{1,a}^2 \right) c_{j,e}^U = \\
& f_{1,e}^3 C_1 + f_{2,e}^3 C_2 + f_{3,e}^3 C_3 + f_{4,e}^3 C_4 + f_{5,e}^3 C_5 + t_{12,a}^e cout_j^1 + t_{2,a}^3 cout_j^2 + \\
& (1 - R_j^3) \left(f_1^3 C_1 + f_2^3 C_2 + f_3^3 C_3 + f_4^3 C_4 + f_5^3 C_5 + t_{12,a}^3 cout_j^1 + t_2^3 cout_j^2 \right) \quad (A1.39)
\end{aligned}$$

Carga másica de contaminante a remover en la unidad de tratamiento 3

$$\Delta m_j^3 = R_j^3 t_3 cin_j^3 (0.001) \quad (A1.40)$$

Concentración de contaminante de Cr(VI) en el punto de descarga en la unidad de tratamiento 3

$$\begin{aligned}
& \left(f_{1,a}^2 + f_{2,a}^2 + f_{3,a}^2 + f_{4,a}^2 + f_{5,a}^2 + t_2 + t_{1,a}^2 \right) c_{j,e}^3 = t_3 cout_j^3 + \\
& f_{1,e}^3 C_1 + f_{2,e}^3 C_2 + f_{3,e}^3 C_3 + f_{4,e}^3 C_4 + f_{5,e}^3 C_5 + t_{12,a}^e cout_j^1 + t_{2,a}^3 cout_j^2 \quad (A1.41)
\end{aligned}$$

Concentración de contaminante de Cr(VI) en la entrada de la unidad de tratamiento 3

$$t_3 cin_j^3 = f_1^3 C_1 + f_2^3 C_2 + f_3^3 C_3 + f_4^3 C_4 + f_5^3 C_5 + t_{12,a}^3 cout_j^1 + t_2^3 cout_j^2 \quad (A1.42)$$

Concentración de contaminante de Cr(VI) en la salida de la unidad de tratamiento 3

$$t_3 cout_j^3 = (1 - R_j^3) \left(f_1^3 C_1 + f_2^3 C_2 + f_3^3 C_3 + f_4^3 C_4 + f_5^3 C_5 + t_{12,a}^3 cout_j^1 + t_2^3 cout_j^2 \right) \quad (A1.43)$$

Relación de remoción de contaminante Cr (VI) en la unidad de tratamiento 3

$$R_j^3 = \frac{cin_j^3 - cout_j^3}{cin_j^3} \quad (A1.44)$$

Balance de masa en estado estacionario en la unidad de tratamiento 3

$$0 = \left(\frac{f_1^3 + f_2^3 + f_3^3 + f_4^3 + f_5^3 + t_{12,a}^3 + t_2^3}{V_3} \right) (cin_j^3 - cout_j^3) - \frac{0.7486e^{0.001I_3} cout_j^3}{1 + 0.1772e^{-0.003I_3} cout_j^3} \quad (A1.45)$$

Relación del potencial eléctrico con la densidad de corriente eléctrica.

$$ArI_1 = pE_1 - q \quad (A1.46)$$

$$ArI_2 = pE_2 - q \quad (A1.47)$$

$$ArI_3 = pE_3 - q \quad (A1.48)$$

Algunas cotas razonables para las variables del modelo RECrVI.

$$f_i^k, f_{i,e}^k, t_k, t_l^k, t_{l,e}^k \leq F_e \quad l < k, j \in J, k \in K$$

$$cin_j^k \leq c_{j,e}^U \quad j \in J, k \in K$$

$$\Delta m_j^k \leq \Delta m_j^U \quad j \in J, k \in K$$

$$I^L \leq I_k \leq I^U \quad k \in K$$

$$V^L \leq V_k \leq V^U \quad k \in K$$

$$0 \leq R_j^k \leq 1 \quad j \in J, \quad k \in K$$

Apéndice 2

Análisis dimensional para el término de consumo eléctrico en la función objetivo.

De la Ecuación A2.1 se obtiene el consumo eléctrico para para el tratamiento electrolítico de un flujo efluente (Chen y col., 2002).

$$U = \frac{Ei}{1000Q} \quad (A2.1)$$

Dónde:

U = consumo de energía en kWh/m³

E = es el voltaje en la electrólisis en V

i = es la corriente de electrólisis en A

Q = es la velocidad de flujo volumétrico de efluente en m³/h

Para ajustar las variables del proceso electroquímico se modificó la Ecuación A2.1 como se muestra a continuación:

$$\left(\frac{US\$}{año}\right) [=] \left(\frac{0.1US\$}{1kWh}\right) \frac{\left(\frac{J}{C}\right) \left(\frac{C}{s-m^2}\right) (m^2) (l)}{\left(\frac{l}{min}\right)} \left(\frac{1KJ}{1000J}\right) \left(\frac{1h}{60min}\right) \left(\frac{l}{min}\right) \left(\frac{525600min}{1año}\right) \left(\frac{1}{l}\right) \quad (A2.2)$$

Al simplificar la Ecuación A2.2 se obtiene la siguiente expresión:

$$A = 0.36 \text{ m}^2$$

$$1 \text{ año} = 525600 \text{ min}$$

$$1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L}$$

$$U_1 = 0.1 \frac{E_1 (AI_1) V_1}{1000(60t_1)} \left(\frac{525600t_1}{V_1} \right) \quad (A2.3)$$

Al simplificar la Ecuación A2.3 se obtiene la siguiente expresión:

$$U_1 = 0.31536 E_k I_k \quad k \in K = \{1, 2, 3\} \quad (A2.4)$$

Apéndice 3

Análisis dimensional para el término de flujo efluente en la función objetivo.

El factor de costo utilizado es 1.75 US \$/m³ como sugiere la Tabla 7.2, lo cual indica que los flujos a través de cada reactor t_k , deben de tener unidades de m³/año. En este trabajo se supone que:

$$1 \text{ año} = 525600 \text{ min}$$

$$1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L}$$

Dado que el factor 1.75 US \$/m³ esta dado para una concentración inicial de 500 mg/L, se realiza un ajuste lineal para las concentraciones variables a la entrada de cada unidad de tratamiento como en la Ecuación A3.1:

$$1.75 \frac{cin_k}{cref} \quad (A3.1)$$

La ecuación anterior es multiplicada por el flujo t_k junto con sus factores de conversión de unidades, como en la Ecuación A3.2:

$$Ct_k = 1.75 \frac{cin_k}{cref} \left(\frac{t_k}{1000} 525600 \right) \quad (A3.2)$$

Simplificando la Ecuación A3.2 se obtiene la siguiente expresión:

$$Ct_k = \frac{919.8}{cref} t_k cin_k \quad k \in K = \{1, 2, 3\} \quad (A3.3)$$

De esta manera se obtiene un término para la función objetivo en unidades de dólares por año (US \$/año) para el flujo a tratar en cada unidad.